

Dieter Ernst

**Elektrische und katalytische
Untersuchungen an der Mischkristallreihe
Magnetit - Magnesiumferrit**

1965

Frankfurt am Main 1964

Elektrische und katalytische Untersuchungen an
der Mischkristallreihe Magnetit - Magnesiumferrit

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

Frankfurt am Main

vorgelegt von

Dieter Ernst

Frankfurt am Main

1964

1. Gutachter (Referent) : Prof. Dr. P. Royen

2. Gutachter (Korreferent) : Prof. Dr. H. Staude

Tag der mündlichen Prüfung : 28. Januar 1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

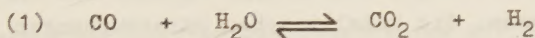
Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	6
II. Die elektrischen Eigenschaften des Systems Magnetit - Magnesiumferrit	9
1.) Struktur und Leitungsmechanismus	9
2.) Herstellung der Katalysatoren	12
3.) Untersuchung der elektrischen Eigenschaften des Systems Fe_3O_4 - MgFe_2O_4	13
a. Die Meßapparatur	13
b. Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit	13
c. Aktivierungsenergie der Stromleitung	18
4.) Besprechung der Ergebnisse	32
III. Kinetik der Kohlenoxid-Konvertierung am System Magnetit - Magnesiumferrit	38
1.) Literaturzusammenstellung	38
2.) Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach H. Bohlbro	39
3.) Die Kohlenoxid-Konvertierung am System Fe_3O_4 - MgFe_2O_4	43
a. Herstellung der Katalysatoren	43
b. Die Meßapparatur der Konvertierungsreaktion	46
c. Analysemethoden	46
d. Ergebnisse der Kohlenoxid-Konvertierung ..	46

	Seite
4.) Aktivierungsenergie und Zusammensetzung der Katalysatoren	53
5.) Zusammenhang zwischen Aktivität und Zusammensetzung der Katalysatoren	55
a. Der Häufigkeitsfaktor	55
b. Beziehung zwischen Häufigkeitsfaktor und Aktivierungsenergie (Kompensationseffekt) ...	59
6.) Diskussion der Ergebnisse	60
a. Die katalytische Wirksamkeit des Systems Fe_3O_4 - MgFe_2O_4	60
b. Vergleich der elektrischen und katalytischen Eigenschaften der Reihe Fe_3O_4 - MgFe_2O_4 ...	66
IV. Zusammenfassung	68
Literaturverzeichnis	71

I.) Einleitung

In den letzten zehn Jahren ist der Mechanismus der Konvertierungsreaktion



immer wieder Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Zahlreiche interessante Vorschläge stammen vor allem von japanischen und russischen Autoren ¹⁾. Als katalytisch besonders wirksam haben sich Kontakte erwiesen, die auf Eisenoxidbasis aufgebaut sind; in der Praxis scheint sich ein Katalysator aus den Komponenten Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und MgO durchgesetzt zu haben. Aus Arbeiten von N.V. Kul'kova ²⁾, H. Ochida ³⁾, R. Yoshimura ⁴⁾ und neuerdings G. Rienäcker und H. Heinze ⁵⁾ geht hervor, daß das Eisen (III)-oxid solcher Kontakte im Verlauf der Konvertierungsreaktion durch das Kohlenoxid/Wasserdampf-Gemisch eine Umwandlung in Eisen (II, III)-oxid erfährt. Bei Verwendung von Fe_3O_4 wird von E.F. Armstrong und F.C. Hilditch ⁶⁾ und R. Schenk ⁷⁾ ein Oxidations - Reduktionsmechanismus diskutiert. Auch Mischphasen mit reinem Magnetit katalysieren die Kohlenoxid-Konvertierung. P. Royen und D. Klohoker ⁸⁾ untersuchten die elektrischen und katalytischen Eigenschaften des Systems Fe_3O_4 / Magnesiumchromit und versuchten, durch einen Vergleich der Ergebnisse einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus zu erhalten. Dabei konnte ein gewisser Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und der Bruttoaktivierungsenergie der verschiedenen Mischkristalle gefunden werden,

ein Vergleich zwischen dem Leitfähigkeitsverhalten und der katalytischen Aktivität erschien jedoch nicht sinnvoll. Die interessante Kristallstruktur der Spinelle und die erfolgreiche Zurückführung ihrer elektrischen Eigenschaften auf ihre Struktur und Fehlordnung ließen den Wunsch aufkommen, die katalytischen Untersuchungen an diesen Festkörpern fortzuführen und auch ihr katalytisches Verhalten auf Grund dieser Struktur bzw. Fehlordnung zu verstehen. Die Spinelle besitzen entweder eine normale oder eine inverse Kristallstruktur (daneben treten auch Mischstrukturen auf), die durch unterschiedliche Kationenverteilungen charakterisiert sind und in Abhängigkeit davon verschiedene katalytische Aktivität besitzen (vergl. Schwab ⁹⁾). Für unsere Versuche wählten wir das System Magnetit / Magnesiumferrit, da

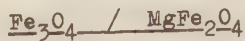
1. beide reinen Komponenten inverse Spinelle sind und
2. sowohl für Magnetit als auch für Magnesiumferrit der Leitungstyp bekannt ist. MgFe_2O_4 gehört zur Klasse der Elektro-nenleiter (n-Halbleiter), während Fe_3O_4 ein Eigenhalb-leiter (gemischte Leitung) ist.

Ferner ist die katalytische Wirksamkeit der beiden Spinelle hinsichtlich der Kohlenoxid-Konvertierung bekannt; über die verwendeten Spinellmischphasen liegen jedoch keine genauen Angaben über elektrische und katalytische Eigenschaften vor. Doch machen theoretische Betrachtungen ¹⁰⁾ es wahrscheinlich, daß die Metallionen in den Mischphasen die gleichen Plätze einnehmen wie in den Komponenten. In den Mischkristallen wächst die Konzentration der Eisen (II)-Ionen mit wachsendem Gehalt an Fe_3O_4 . Nach Untersuchungen an anderen

Systemen ¹¹⁾ ist zu erwarten, daß auch die spezifische Leitfähigkeit in gleicher Richtung wächst.

Da in den Mischkristallen die Magnesiumionen konstante Valenzzahlen haben, könnten die Eisenionen als Träger der katalytischen Wirksamkeit angesehen werden. Ein Vergleich des zu erwartenden Leitfähigkeitsverhalten mit dem katalytischen Verhalten könnte Rückschlüsse auf den Mechanismus der Kohlenoxid-Konvertierung zulassen. Die Untersuchungen sollten besonders im Hinblick darauf geführt werden, ob die katalytische Aktivität eine ähnliche Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zeigt, wie sie von der spezifischen Leitfähigkeit erwartet werden kann.

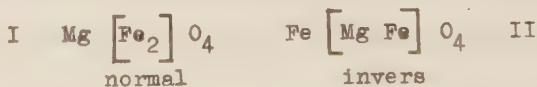
II.) Die elektrischen Eigenschaften des Systems



1.) Struktur und Leitungsmechanismus

Sowohl der Magnetit als auch das Magnesiumferrit kristallisieren mit Spinellstruktur. Wagner ¹²⁾ sowie Verwey und de Boer ¹³⁾ führten die elektrischen Eigenschaften der Spinelle auf deren Struktur und Fehlordnung zurück. Im folgenden soll über die interessanten Zusammenhänge, für deren Aufklärung vor allem Verwey und Mitarbeiter ¹⁴⁾ verantwortlich zeichnen, kurz berichtet werden.

Die Spinellzusammensetzung wird durch die Formel AB_2O_4 beschrieben, welche zum Ausdruck bringt, daß das Gitter, das kristallchemisch als annähernd kubisch dichte Kugelpackung der Sauerstoffionen beschrieben werden kann, zwei Sorten von Metallionen-Gitterstellen aufweist. Die A-Stellen sind tetraedrisch von Sauerstoffionen umgeben, die B-Stellen (es gibt deren doppelt soviel als A-Stellen) sind oktaedrisch von Sauerstoffionen koordiniert. Die Existenz dieser zwei verschiedenen Arten von Spinell-Gitterplätzen kompliziert die Verteilung der chemisch verschiedenartigen und verschieden geladenen Kationen über die Elementarzelle des Spinellgitters. Schon für die einfachen Spinelle gilt, daß man im Prinzip die Ionen unterschiedlich verteilen kann. So kann man z. B. bei MgFe_2O_4 , wenn man die Kationen in den Oktaederstellen zwischen eckige Klammern setzt, nicht nur die Endpunkte der Reihe:

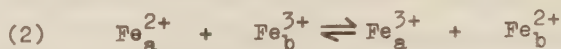


sondern auch jede dazwischen liegende Verteilung als Möglichkeit voraussetzen: $\text{Mg}_x \text{Fe}_{1-x} \left[\text{Mg}_{1-x} \text{Fe}_{1+x} \right] \text{O}_4$

Barth und Posnjak ¹⁵⁾ haben auf die Möglichkeiten I und II hingewiesen und auf Grund von Röntgendaten auf eine umgekehrte (inverse) Verteilung geschlossen. Eine genauere Untersuchung hat aber ergeben, daß zwar die vollständig inverse Verteilung wahrscheinlich diejenige mit dem geringsten Energiegehalt ist, aber bei der Bildungstemperatur auch ein geringer Teil der Mg^{2+} -Ionen in die Tetraederstellen übergehen wird, da die Energiedifferenz zwischen beiden Verteilungen sehr gering ist. Nach Angaben von L. Néel ¹⁶⁾ entspricht eine Verteilung in der Form $\text{Fe}_{0.9}^{3+} \text{Mg}_{0.1}^{2+} \left[\text{Mg}_{0.9}^{2+} \text{Fe}_{1.1}^{3+} \right] \text{O}_4$ den tatsächlichen Verhältnissen am besten. Aus röntgenographischen Untersuchungen von Verwey und Heilmann ¹⁰⁾ geht hervor, daß Fe_3O_4 ebenfalls eine inverse Spinellstruktur aufweist. Diese Ergebnisse berechtigen zu dem Schluß, daß auch in den Mischphasen von Magnetit und Magnesiumferrit die Metallionen die gleichen Plätze einnehmen wie in den Komponenten.

Die Bedeutung der Kationenverteilung für die elektrischen Leitungsvorgänge wird vor allem von Verwey und Romeyn ¹¹⁾ diskutiert. Interessant sind besonders diejenigen Spinelle, bei denen der Platzwechsel der Ionen durch Elektronenübergänge möglich ist. Ein Beispiel ist der Magnetit, der nach den Untersuchungen der inversen Anordnung $\text{Fe}^{3+} \left[\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} \right] \text{O}_4$ angehört. Die Verfasser nehmen an, daß in einem solchen Gitter, in dem kristallographisch gleichwertige Plätze teils von 2-wertigen und teils von 3-wertigen Metallionen besetzt sind, ein Elektronenübergang zwischen diesen Ionen praktisch ohne Energieaufwand möglich ist. Der Elektronenaustausch

zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} in den Oktaederstellen ermöglicht einen Stromtransport nach der Gleichung



unter Aufwendung einer sehr geringen Aktivierungsenergie. Das erklärt auch die extrem hohe Leitfähigkeit von Magnetit. In den Mischphasen werden mit steigendem Gehalt an MgFe_2O_4 Eisen(II)-Ionen in Oktaederstellen zunehmend durch Mg^{2+} -Ionen ersetzt, wodurch der Elektronenaustausch immer stärker blockiert wird und beim reinen Magnesiumferrit schließlich vollständig zum Erliegen kommt. Aus diesem Grund ist zu erwarten, daß in der gleichen Richtung die elektrische Leitfähigkeit abnimmt, während die Stromleitung eine ständig steigende Aktivierungsenergie erfordert. Die von uns untersuchten Mischkristalle sind dann durch folgende Kationenverteilungen charakterisiert:

Nr.	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	O_4^{--}
Nr.1	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	O_4^{--}
Nr.2	Fe^{3+}	$\text{Mg}_{0.125}^{2+}$	$\text{Fe}_{0.875}^{2+}$	Fe^{3+}
Nr.3	Fe^{3+}	$\text{Mg}_{0.25}^{2+}$	$\text{Fe}_{0.75}^{2+}$	Fe^{3+}
Nr.4	Fe^{3+}	$\text{Mg}_{0.375}^{2+}$	$\text{Fe}_{0.625}^{2+}$	Fe^{3+}
Nr.5	Fe^{3+}	$\text{Mg}_{0.5}^{2+}$	$\text{Fe}_{0.5}^{2+}$	Fe^{3+}
Nr.6	Fe^{3+}	$\text{Mg}_{0.625}^{2+}$	$\text{Fe}_{0.375}^{2+}$	Fe^{3+}
Nr.7	Fe^{3+}	$\text{Mg}_{0.75}^{2+}$	$\text{Fe}_{0.25}^{2+}$	Fe^{3+}
Nr.8	Fe^{3+}	$\text{Mg}_{0.875}^{2+}$	$\text{Fe}_{0.125}^{2+}$	Fe^{3+}
Nr.9	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	O_4^{--}

2.) Herstellung der Katalysatoren

a. Magnetit Fe_3O_4

660 g Eisen(III)-nitrat werden in 9 Liter destilliertem Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur unter Umrühren zu 250 cm³ konzentriertem Ammoniak hinzugefügt. Der Niederschlag wird zur neutralen Reaktion und Nitratfreiheit (Probe mit Lungés Reagens) gewaschen und abgesaugt. Nach Auftragen des Filterkuchens auf Glasplatten wird dieser in quadratische, flache Scheiben geschnitten und dann 12 Stunden bei 200° C getrocknet. Anschließend wird 30 Stunden bei 350° C im Vakuum ausgeheizt, um Reste von Ammonnitrat zu entfernen.

Glühen zu Eisen(II,III)-oxid:

Kleine Proben von Eisen(III)-oxid werden in Degussitschiffchen eine Stunde bei 1200° C im CO₂-Strom und eine Stunde bei 1300° C im Stickstoffstrom erhitzt. Nach Beendigung des Ausheizens läßt man das Präparat im kälteren Teil des Degussitrohres abkühlen.

b. Magnesiumferrit MgFe_2O_4

Eine äquimolekulare Mischung von Magnesiumoxid und Eisen(III)-oxid wird 8 Stunden bei 1200° C im Sauerstoffstrom geglüht.

c. Magnetit - Magnesiumferrit - Mischphasen

Magnetit und Magnesiumferrit werden in den entsprechenden Verhältnissen sorgfältig gemischt und vier Stunden bei 1300° C im Argonstrom geglüht. Die Proben lassen sich im Achatmörser leicht zerstoßen.

3.) Untersuchung der elektrischen Eigenschaften des Systems



a.) Die Meßapparatur

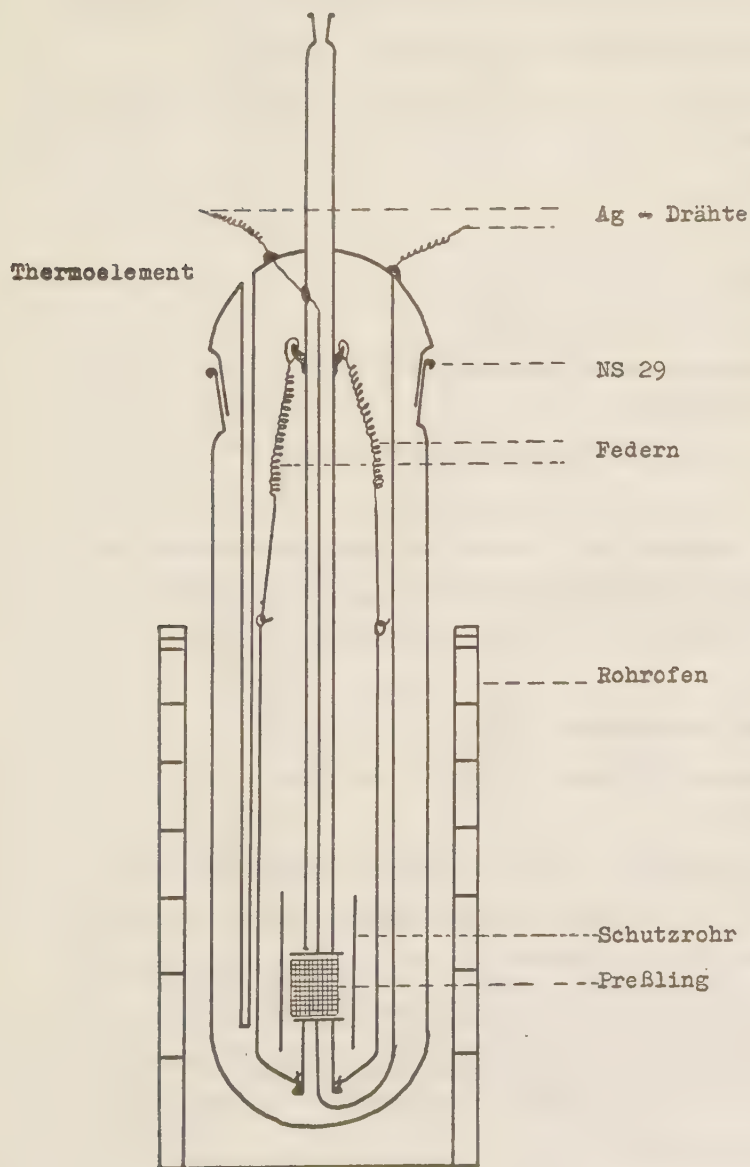
In den Versuchen wurden die spezifischen Leitfähigkeiten sowie die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Widerstände der verschiedenen Magnetit-Magnesiumferrit-Mischphasen bestimmt. Dazu wurde die in Abbildung 1 schematisch dargestellte Meßvorrichtung benutzt. Die Substanzen wurden unter einem Druck von mindestens 15 Tonnen/cm² zu Preßlingen geformt, deren oberer und unterer Querschnitt mit einer Silberaufschlammung ("Auromal 35" von Fa. Dr. E. Dürrwächter) bestrichen wurde. Dadurch wurde für zwei Silberelektroden eine gute Kontaktfläche geschaffen, die mit Hilfe zweier Federn an den Preßling angedrückt werden konnten. Die Apparatur wurde in einem Rohrofen auf die Meßtemperatur geheizt und besaß einen Anschluß an eine Öl-Diffusionspumpe. Das Reaktionsgefäß wurde so konstruiert, daß die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten

1. im Hochvakuum von 10^{-5} Torr und
2. in einem bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf beladenen Stickstoffstrom bestimmt werden konnten.

b.) Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeiten

Die spezifischen Leitfähigkeiten sollen im Verlauf dieser Arbeit mit der katalytischen Aktivität der Kontakte hinsichtlich der Kohlenoxid-Konvertierung vergleichend verwendet werden. Es wird deshalb eine Meßtemperatur von 400°C gewählt, die ungefähr in der Mitte des Meßbereichs der Kon-

Abb.1

Leitfähigkeitsmeßgefäß

vertierung liegt. Die Preßlinge wurden vor jeder Messung 12 Stunden im Hochvakuum von 10^{-5} Torr ausgeheizt. Die Messung der elektrischen Widerstände im Wasserdampf-Stickstoff-Strom erfolgte ebenfalls erst nach 12 Stunden.

Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit wurde gemäß der Gleichung

$$(3) \quad \kappa = \frac{1}{q \cdot R}$$

vorgenommen.

l = Länge des Preßlings [cm]

q = Querschnitt des Preßlings [cm²]

R = Widerstand

κ = spezifische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

In Halbleitern ist die Stromleitung mit einem Energieaufwand zum Anheben des Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband verbunden und die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur folgt dem Exponentialgesetz

$$(4) \quad \kappa = A \exp \left(- \frac{\epsilon}{k \cdot T} \right)$$

ϵ = Aktivierungsenergie [eV]

k = Boltzmann-Konstante (= 8.61 eV / Grad)

A = Konstante

In der Konstanten A sind die Werte der Beweglichkeiten der positiven und negativen Ladungsträger sowie der statistischen Gewichte des Valenz- und des Leitungsbandes enthalten, die sich mit der Temperatur gegenläufig ändern und A deshalb in erster Näherung konstant erscheinen lassen.

Die Tabellen 1 und 2 sowie die Abbildung 2 zeigen die Leitfähigkeiten bei 400° C.

Tabelle 1

Nr.	Widerstand Ω	Leitfähigkeit ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\log \kappa$
1	0.06	65.0	+1.82
2	0.82	8.38	+0.92
3	1.40	6.14	+0.79
4	1.54	5.51	+0.74
5	5.86	1.72	+0.24
6	3.26	2.24	+0.35
7	5.15	1.77	+0.25
8	9.60	0.82	-0.09
9	60.8	0.10	-1.00

Spezifische Leitfähigkeiten der Mischkristallreihe
 Fe_3O_4 / MgFe_2O_4 im Hochvakuum bei 400°C .

Tabelle 2

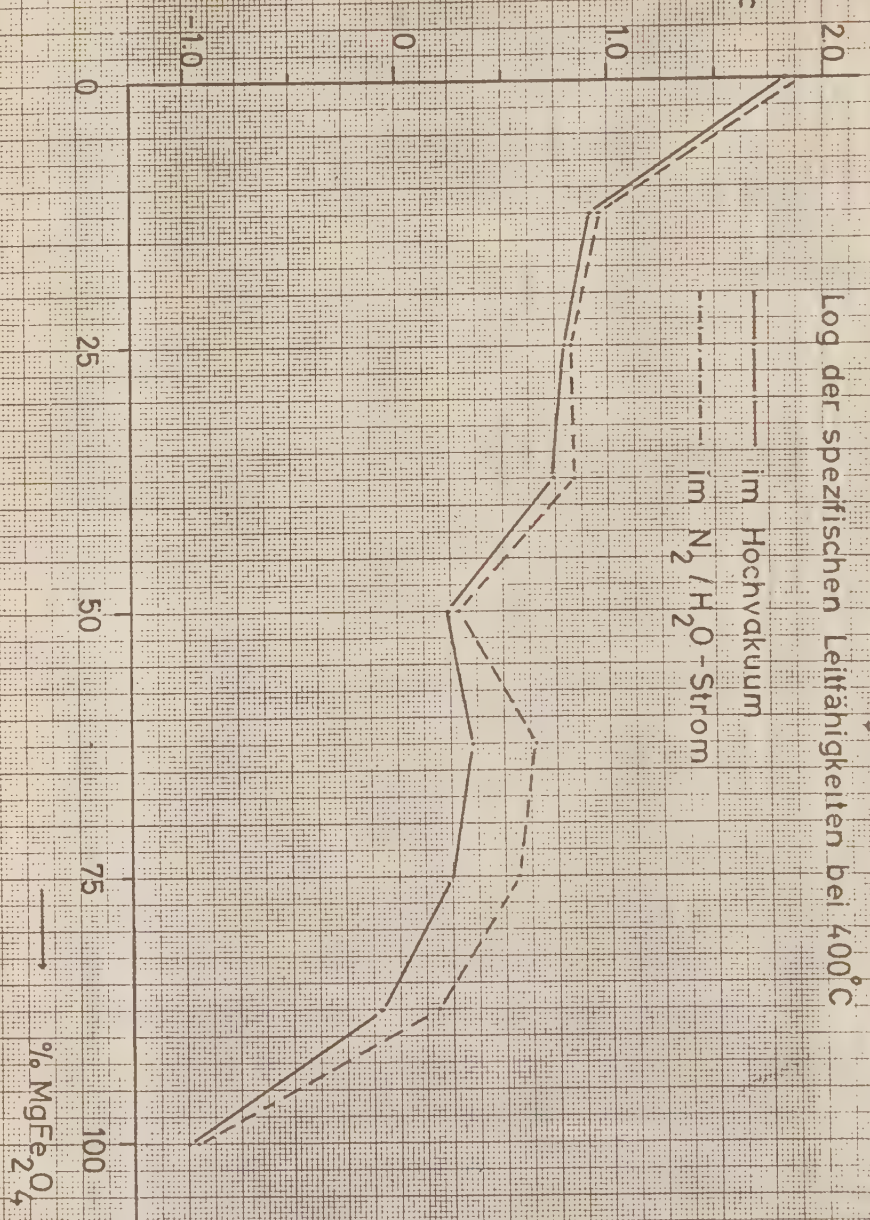
Nr.	Widerstand Ω	Leitfähigkeit ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\log \kappa$
1	0.05	80.0	+1.90
2	0.75	9.16	+0.96
3	1.30	6.62	+0.82
4	1.22	6.96	+0.84
5	5.16	1.96	+0.29
6	1.62	4.50	+0.65
7	2.52	3.61	+0.56
8	5.20	1.51	+0.18
9	56.3	0.11	-0.96

Spezifische Leitfähigkeiten der Mischkristallreihe
 Fe_3O_4 / MgFe_2O_4 im Wasserdampf-Stickstoff-Strom bei
 400°C .

Abb. 2
Log der spezifischen Leitfähigkeiten bei 400°C

— im Hochvakuum
- - - im N_2/H_2O -Strom

lgx



Wie aus der graphischen Darstellung hervorgeht, fallen die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten innerhalb der Mischkristallreihe mit wachsendem Magnesiumferritgehalt stark ab. Insbesondere im Bereich des Mischungsverhältnisses 1:1 tritt ein sprunghafter Abfall der Leitfähigkeit auf. Der Kontakt 5 scheint innerhalb der Reihe eine gewisse Sonderstellung im elektrischen Verhalten einzunehmen, was durch die anschließend bestimmte Aktivierungsenergie der Stromleitung noch überzeugender zum Ausdruck gebracht wird. In einer Wasserdampfatmosphäre von ungefähr 20 Torr zeigen sämtliche Kontakte eine größere Leitfähigkeit als im Hochvakuum von 10^{-5} Torr. Da Wassermoleküle (ebenso Kohlenoxid-Gas) die Funktionen eines Donatorgases besitzen, d. h. bei der Chemosorption Elektronen vom Adsorbat zum Adsorbens übergehen, kann die Erhöhung der Leitfähigkeit als ein Beweis für eine Stromleitung nach dem n-Leitungsmechanismus angesehen werden. Dieses Verhalten war bei Magnesiumferrit bereits bekannt (Bevan, Shelton und Anderson ¹⁷), während der Magnetit in der Literatur der Klasse der Eigenhalbbleiter zugeordnet wird. Über die verwendeten Mischkristalle liegen elektrische Angaben in dieser Form bisher nicht vor. In der abschließenden Diskussion über die elektrischen Eigenschaften der Mischkristallreihe und ihre theoretische Deutung wird auf diese Ergebnisse noch ausführlicher eingegangen (vergl. S. 32).

c.) Aktivierungsenergie der Stromleitung

Die Aktivierungsenergie der Stromleitung kann über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit bestimmt werden. Die Beziehung zwischen beiden Größen wird durch Gleichung

chung (4) s. Seite 15 dargestellt. Logarithmiert man Gleichung (4), so folgt unter Berücksichtigung von $\mathcal{X} = \frac{1}{q \cdot R}$

$$(5) \quad \ln 1/q \cdot R = \ln A - \epsilon/kT$$

Für zwei Wertepaare des Widerstandes und der Temperatur gilt dann

$$(6) \quad \epsilon/k = \frac{\ln R(1) - \ln R(2)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

Aus einem $\log R / 1/T$ - Diagramm kann somit die Aktivierungsenergie der Stromleitung bestimmt werden. Da die Abmessungen der Preßlinge q und l in die Rechnung nicht eingehen, wird eine wesentliche Fehlerquelle ausgeschaltet und es braucht nur darauf geachtet zu werden, daß innerhalb einer Meßreihe die Preßlinge nicht beschädigt werden. Für die Messungen wurde ein Temperaturbereich von 300° bis 400° C gewählt.

An dieser Stelle sei auf eine Arbeit von Bradburn und Rigby¹⁸⁾ verwiesen, die die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von reinem Magnesiumferrit in einem Intervall von 300° - 1000° C untersucht haben. Es wurden größere Abweichungen vom Exponentialgesetz (s. Gleichung 4) gefunden. In einem Bereich von 610° - 830° C, in dem ein exponentieller Zusammenhang gefunden wird, besitzt die Aktivierungsenergie einen konstanten Wert von 1.16eV. Ober- und unterhalb dieses Bereiches ist die Aktivierungsenergie kleiner und veränderlich, da die Leitfähigkeit nicht so schnell mit der Temperatur ansteigt wie es erforderlich wäre, um das Gesetz zu erfüllen.

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Widerstände im
Hochvakuum von 10^{-5} Torr

Tabelle 3

Kontakt 1:

Die enorm hohe Leitfähigkeit des Magnetits kommt in dem äußerst kleinen Wert von 0.06Ω für den elektrischen Widerstand zum Ausdruck. Zwischen 400° und 300° C war dieser Wert konstant.

Größe des Preßlings:

$$q = 6.1 \times 6.3 \text{ mm}^2$$

$$l = 15.1 \text{ mm}$$

$$\text{Aktivierungsenergie } \xi \leq 0.010 \text{ eV}$$

Kontakt 2:

Der Widerstand dieses Preßlings beträgt bei 400° C 0.82Ω . Sein Wert änderte sich in dem Temperaturbereich von 400° bis 300° C ebenfalls nicht.

Größe des Preßlings:

$$q = 5.4 \times 5.8 \text{ mm}^2$$

$$l = 21.4 \text{ mm}$$

$$\text{Aktivierungsenergie } \xi \leq 0.010 \text{ eV}$$

Kontakt 3:

Der Preßling besitzt bei 400° C einen elektrischen Widerstand von 1.40Ω . Eine stufenweise Abkühlung von 400° auf 300° C war nicht von einer meßbaren Widerstandsänderung begleitet. Die geringfügige Erhöhung des Widerstandes mit fallender Temperatur kann erst nach einem Intervall von 150° C experimentell erfaßt werden.

Größe des Preßlings:

$$q = 4.8 \times 5.3 \text{ mm}^2$$

$$l = 21.4 \text{ mm}$$

$$\text{Aktivierungsenergie } \xi \leq 0.010 \text{ eV}$$

Tabelle 3 (Fortsetzung)Kontakt 4:

Temp. ($^{\circ}$ C)	1000/T	R (Ohm)
400	1.486	1.54
372	1.550	1.56
340	1.631	1.58
295	1.761	1.63

Größe des Preß-
lings:

$$l = 21.3 \text{ mm}$$

$$q = 4.65 \times 5.4 \text{ mm}^2$$

Aktivierungs-
energie

$$\epsilon = 0.018 \text{ eV}$$

Kontakt 5:

Temp. ($^{\circ}$ C)	1000/T	R (Ohm)
397	1.493	5.94
380	1.547	6.54
360	1.580	6.92
340	1.631	7.67
328	1.664	8.04
312	1.709	8.77
300	1.745	9.34

Größe des Preß-
lings:

$$l = 21.2 \text{ mm}$$

$$q = 5.3 \times 3.96 \text{ mm}^2$$

Aktivierungs-
energie

$$\epsilon = 0.170 \text{ eV}$$

Kontakt 6:

Temp. ($^{\circ}$ C)	1000/T	R (Ohm)
401	1.484	3.30
371	1.553	3.35
352	1.600	3.40
330	1.658	3.45
318	1.692	3.50
303	1.736	3.54

Größe des Preß-
lings:

$$l = 21.4 \text{ mm}$$

$$q = 5.4 \times 5.4 \text{ mm}^2$$

Aktivierungs-
energie

$$\epsilon = 0.032 \text{ eV}$$

Tabelle 3 (Fortsetzung)Kontakt 7:

Temp. ($^{\circ}$ C)	1000/T	R (Ohm)	Größe des Preß-
			lings:
397	1.493	0.52 x 10	l = 21.2 mm
379	1.534	0.54 x 10	q = 5.3 x 4.4 mm ²
363	1.572	0.55 x 10	Aktivierungs-
340	1.631	0.57 x 10	energie
320	1.686	0.59 x 10	$\epsilon = 0.058$ eV
300	1.745	0.61 x 10	

Kontakt 8:

Temp. ($^{\circ}$ C)	1000/T	R (Ohm)	Größe des Preß-
			lings:
399	1.488	0.97 x 10	l = 21.2 mm
380	1.531	1.02 x 10	q = 5.4 x 4.95 mm ²
370	1.555	1.04 x 10	Aktivierungs-
358	1.585	1.06 x 10	energie
341	1.629	1.11 x 10	$\epsilon = 0.094$ eV
320	1.686	1.16 x 10	
305	1.730	1.21 x 10	

Kontakt 9:

Temp. ($^{\circ}$ C)	1000/T	R (Ohm)	Größe des Preß-
			lings:
400	1.486	6.08 x 10	l = 21.2 mm
382	1.527	7.00 x 10	q = 5.7 x 6.0 mm ²
370	1.555	7.50 x 10	Aktivierungs-
362	1.575	8.10 x 10	energie
343	1.623	9.30 x 10	$\epsilon = 0.273$ eV
325	1.672	1.07 x 10 ²	
313	1.706	1.20 x 10 ²	
300	1.745	1.32 x 10 ²	

Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes im
Wasserdampf-Stickstoff-Strom

Tabelle 4

Kontakte 1 + 2:

Die beiden letzten Glieder der untersuchten Mischkristallreihe besitzen gleichfalls bei 400° C sehr kleine elektrische Widerstände, deren Änderung mit der Temperatur im Meßbereich so gering ist, daß die Empfindlichkeit der Meßvorrichtung eine exakte Bestimmung nicht mehr gestattet.

Widerstand des Katalysators 2: 0.75Ω

Größe des Preßlings: s. Tabelle 3

Widerstand des Magnetits: 0.05Ω

Größe des Preßlings: s. Tabelle 3

Die Aktivierungsenergien der beiden Kontakte sind kleiner als 0.010 eV.

Kontakt 3:

Auch dieser Kontakt zeigt eine so geringe Widerstandsänderung mit fallender Temperatur, daß in einem Temperaturgebiet von 400° bis 300° C die Änderungen experimentell nicht erfaßt werden konnten. Der Widerstand des Preßlings hat bei 400° C einen Wert von 1.30Ω .

Größe des Preßlings: s. Tabelle 3

Aktivierungsenergie $\epsilon \hat{=} 0.010$ eV

Tabelle 4 (Fortsetzung)Kontakt 4:

Der Widerstand des Preßlings beträgt 1.22Ω bei einer Temperatur von 400°C . Innerhalb des Temperaturbereichs von 400° bis 300°C war eine Widerstandsänderung mit fallender Temperatur nicht erkennbar.

Größe des Preßlings: s. Tabelle 3

Aktivierungsenergie $\epsilon \hat{=} 0.010 \text{ eV}$

Kontakt 5:

Temp. ($^{\circ} \text{C}$)	$1000/T$	R (Ohm)	Größe des Preßlings: s. Tab.3 Aktivierungsenergie $\epsilon = 0.136 \text{ eV}$
398	1.490	5.20	
372	1.540	5.63	
352	1.602	6.24	
325	1.672	6.92	
311	1.712	7.42	
299	1.748	7.85	

Kontakt 6:

Temp. ($^{\circ} \text{C}$)	$1000/T$	R (Ohm)	Größe des Preßlings: s. Tab.3 Aktivierungsenergie $\epsilon = 0.014 \text{ eV}$
402	1.481	1.62	
371	1.553	1.63	
342	1.626	1.65	
320	1.686	1.67	
300	1.745	1.69	
280	1.808	1.71	

Tabelle 4 (Fortsetzung)Kontakt 7:

Temp. ($^{\circ}$ C)	1000/T	R (Ohm)	Größe des Preß- lings: s. Tab.3
400	1.486	2.52	Aktivierungs- energie
340	1.631	2.59	$\xi = 0.018$ eV
321	1.682	2.63	
300	1.745	2.66	

Kontakt 8:

Temp. ($^{\circ}$ C)	1000/T	R (Ohm)	Größe des Preß- lings: s. Tab.3
400	1.486	0.52 x 10	Aktivierungs- energie
381	1.529	0.54 x 10	$\xi = 0.080$ eV
360	1.580	0.56 x 10	
339	1.634	0.59 x 10	
320	1.686	0.62 x 10	
301	1.742	0.66 x 10	

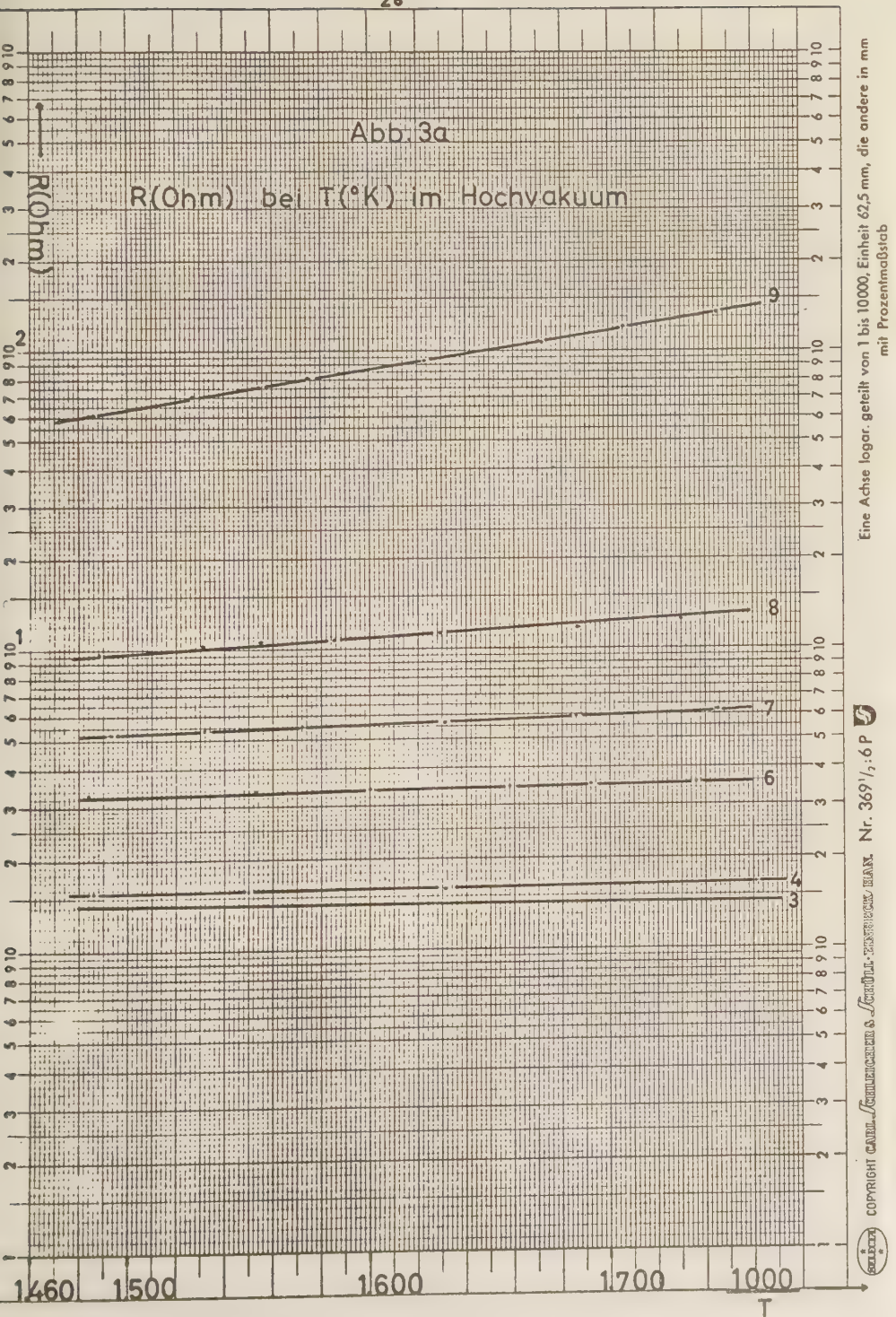
Kontakt 9:

Temp. ($^{\circ}$ C)	1000/T	R (Ohm)	Größe des Preß- lings: s. Tab.3
398	1.490	5.70 x 10	Aktivierungs- energie
379	1.534	6.45 x 10	$\xi = 0.240$ eV
360	1.580	7.37 x 10	
349	1.608	7.95 x 10	
339	1.634	8.52 x 10	
321	1.682	9.72 x 10	
300	1.745	1.17 x 10 ²	

In der Abbildung 5 sind die berechneten Aktivierungsenergien im Hochvakuum und in einer Wasserdampf - Stickstoff - Atmosphäre in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischphasen graphisch dargestellt. Beide Kurven zeigen einen fast symmetrischen Verlauf; bei allen Katalysatoren wird die Aktivierungsenergie der Stromleitung durch Einwirkung von Wasserdampf erniedrigt. Dieses Ergebnis konnte auf Grund der vorher gefundenen Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit unter dem Einfluß chemisorbierter Wassermoleküle erwartet werden. Für die Fe_3O_4 -reicheren Mischkristalle und den reinen Magnetit sind die Aktivierungsenergien so gering, daß sie mit der verfügbaren Meßvorrichtung nicht mehr exakt bestimmt werden konnten. Sie sind kleiner als 0.010 eV und eine kontinuierliche Abnahme mit steigendem Gehalt an Magnetit in den Mischphasen kann als wahrscheinlich angesehen werden. Der Kontakt 5 zeigt auch in Bezug auf die Aktivierungsenergie ein abweichendes Verhalten vom übrigen Verlauf; seine Aktivierungsenergien (0.170 eV im Hochvakuum und 0.136 eV in einer Wasserdampf-atmosphäre) liegen zwischen den entsprechenden Werten für reines Magnesiumferrit und für Kontakt 8, der der Fe_3O_4 -ärmste Mischkristall ist. Bei der spezifischen Leitfähigkeit wurde eine ähnliche Sonderstellung beobachtet.

Die Aktivierungsenergie $\epsilon = 0.273$ eV für Magnesiumferrit im Hochvakuum stimmt in guter Näherung mit einem Wert überein, der aus Angaben von Bradburn und Rigby ¹⁸⁾ über die Änderung des elektrischen Widerstandes im Temperaturbereich von 300° bis 1000° C berechnet wurde. Für den Meßbereich von 300° - 400° C beträgt danach die Aktivierungsenergie annähernd

0.25 eV. Die berechneten Werte der Aktivierungsenergie der Stromleitung sind mit einem maximalen durchschnittlichen Fehler von 2,5 % behaftet; für die spezifischen Leitfähigkeiten beträgt die maximale durchschnittliche Fehlergrenze ungefähr 15 %.



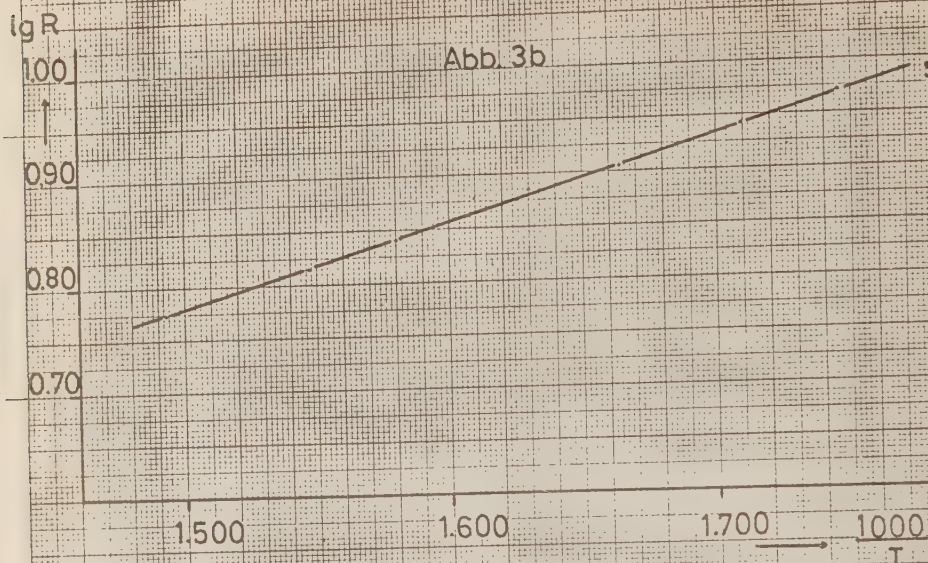
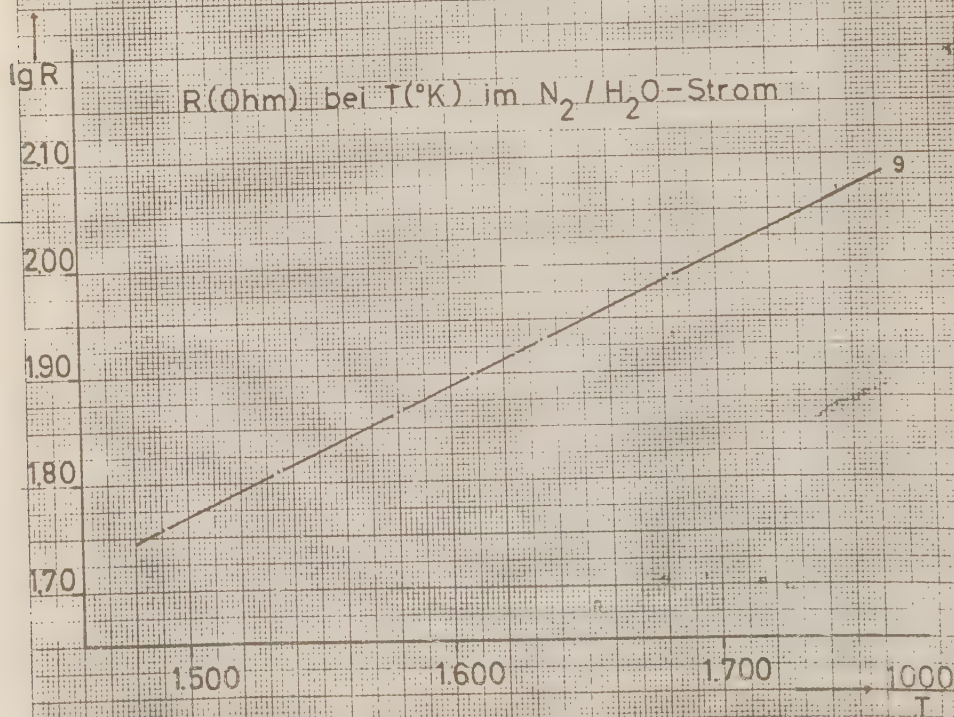


Abb. 4a



040

↑
gR

030

Abb. 4b

020

1.500

1.600

1.700

1.000

T

↑
gR

Abb. 4c

090

080

070

1.500

1.600

1.700

1.000

T

7

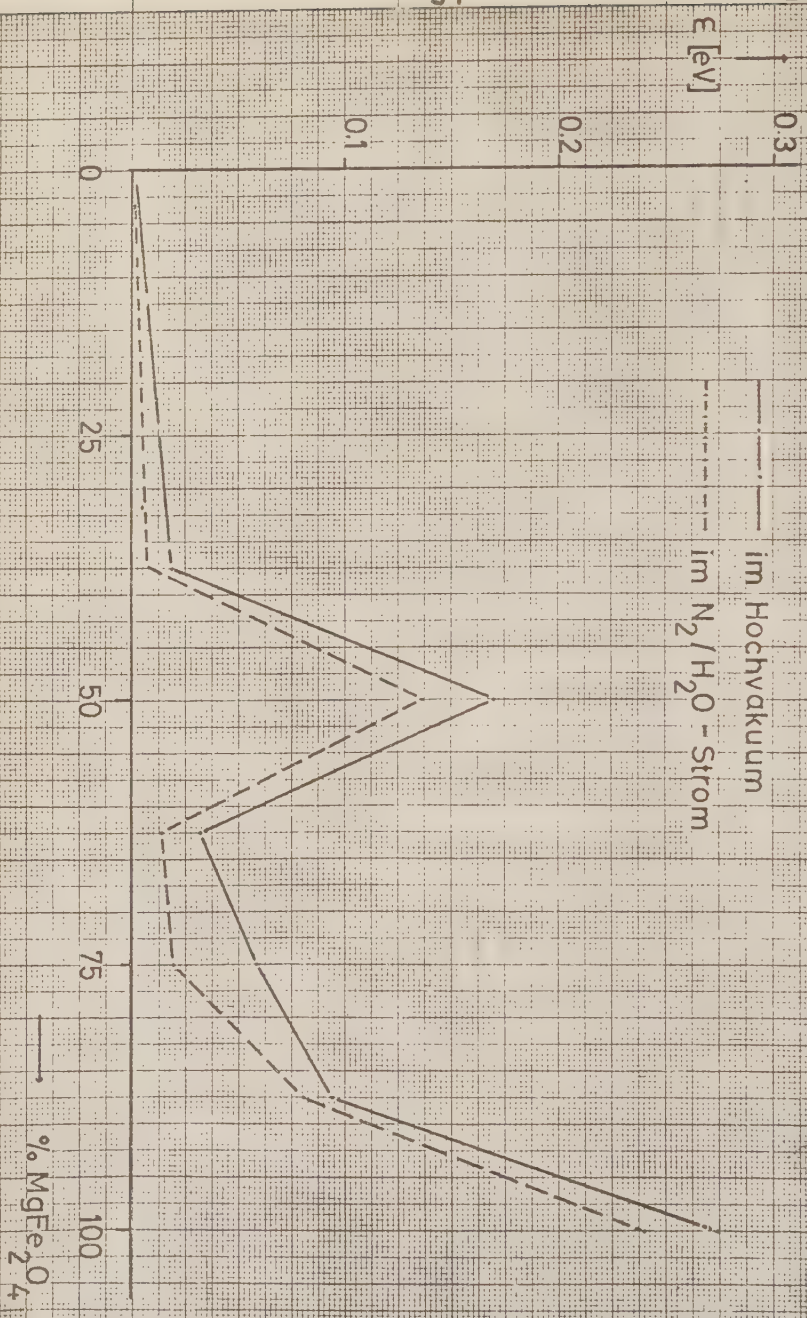
6

5

8

Abb.5

Aktivierungsenergie der Stromleitung



4.) Besprechung der Ergebnisse

Eine Zusammenfassung der Meßergebnisse weist auf folgende charakteristische elektrische Eigenschaften des Systems Magnetit - Magnesiumferrit hin:

1. Magnesiumferrit und die Mischphasen mit Magnetit sind Elektronen-Halbleiter (n-Leiter), während Fe_3O_4 zur Klasse der Eigenhalbleiter (gemischte Leitung) gehört.
2. Innerhalb der Mischkristallreihe nimmt die spezifische Leitfähigkeit mit steigendem Magnesiumferrit-Gehalt in Fe_3O_4 ab. Eine Mischung der reinen Komponenten im Verhältnis 1:1 zeigt eine geringe Abweichung vom übrigen Verlauf.
3. Die Aktivierungsenergie der Stromleitung nimmt innerhalb der Mischkristallreihe mit steigendem Gehalt an Magnesiumferrit in Fe_3O_4 zu. Bei den Fe_3O_4 -reicheren Mischkristallen sind die Effekte jedoch so gering, daß sie im Meßbereich von $300^\circ - 400^\circ \text{ C}$ mit der verwendeten Meßvorrichtung nicht erfaßt werden konnten. Erst nach einer Temperaturdifferenz von $200^\circ - 250^\circ \text{ C}$ konnte eine Widerstandsänderung festgestellt werden, die die systematische Änderung der Aktivierungsenergie auch bei diesen Mischphasen bestätigt. In einer Wasserdampfatmosphäre ist zur Stromleitung eine geringere Aktivierungsenergie erforderlich. Der Kontakt 5 zeigt auch hier eine deutliche Abweichung vom übrigen Verlauf.

Versucht man die Ergebnisse im Zusammenhang mit der Spinellstruktur der Katalysatoren zu deuten, so gelangt man zu der Überzeugung, daß die Vorstellungen von C. Wagner und E.J.W. Verwey über den speziellen Stromleitungsmechanismus der

Spinelle unter besonderer Berücksichtigung der inversen Kationenverteilung (s. Seite 10) auch auf das System Magnetit/Magnesiumferrit erfolgreich übertragen werden können. Im reinen Magnetit erfolgt der Stromtransport auf energetisch gleichwertigen Oktaederplätzen mit einem sehr geringen Energieaufwand. Beim Zumischen von Magnesiumferrit werden zunehmend Fe^{2+} -Ionen durch Mg^{2+} -Ionen ersetzt und der Elektronenaustausch zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} auf den Oktaederplätzen wird zum Teil blockiert. Die Folge ist eine ständige Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit und eine Zunahme der Aktivierungsenergie der Stromleitung. Bei reinem Magnesiumferrit ist der spezielle Mechanismus vollständig unterbunden. Die Störung der Stromleitung in einer Wasserdampf-atmosphäre kann als Chemosorptionseffekt verstanden werden. Der Übergang der adsorbierten Wassermoleküle zu einer festen Form der Chemosorption ist in der Regel eine Donatorreaktion, d. h. der Elektronenübergang erfolgt vom Adsorbat zum Adsorbens:



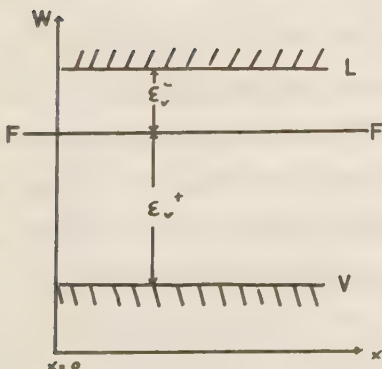
Das freie Elektron wird im Gitter des Katalysators auf einem Akzeptor (oder in seiner Nähe) lokalisiert. Bei der untersuchten Mischkristallreihe werden die Fe^{3+} -Ionen auf den Oktaederplätzen die Funktionen von Akzeptoren ausüben und ein Teil von ihnen deshalb durch Einfangen der freien Elektronen in Fe^{2+} -Ionen übergehen. Die Konzentration der oktaedrischen Fe^{2+} -Ionen, die für die Leitfähigkeit verantwortlich sind, wird dadurch erhöht. Die Folge ist eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit und die Erniedrigung der Aktivierungs-

energie der Stromleitung.

Das elektrische Verhalten des Mischkristalls der Zusammensetzung 1:1 weicht von den diskutierten Gesetzmäßigkeiten ab. Vielleicht ist diese Tatsache für spezielle gitterphysikalische Betrachtungen nicht ohne Interesse.

Im dritten Kapitel dieser Arbeit sollen die katalytischen Eigenschaften der Fe_3O_4 - MgFe_2O_4 -Mischkristalle vom Standpunkt der Elektronentheorie der Halbleiter behandelt werden. Deshalb erscheint es sinnvoll, auch die elektrischen Eigenschaften kurz im Rahmen dieser Theorie zu diskutieren. Der Energiezustand eines Halbleiters wird durch das Bändermodell beschrieben. Bei eingestelltem Elektronengleichgewicht haben Oberfläche und Volumen des Halbleiters ein gemeinsames Fermi-Niveau FF, d. h. gleiches elektrochemisches Potential, das in der verbotenen Zone zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband liegt. Für eine neutrale Oberfläche kann der Energiezustand durch die Abbildung 6 dargestellt werden.

Abbildung 6



L = Leitungsband

V = Valenzband

FF = Fermi-Niveau

ϵ_v^+ = Abstand des FF von der oberen Kante des Valenzbandes

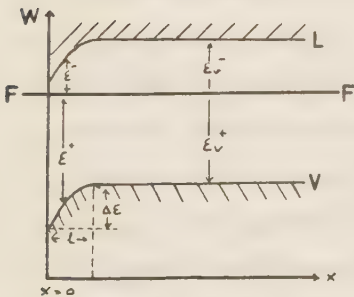
x = Steht senkrecht auf der Oberfläche

Nach den Ergebnissen der Theorie hängt die elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters eindeutig von der Lage des Fermi-Niveaus ϵ_F im Inneren des Kristalls ab. Ebenso wird durch die Lage des Fermi-Niveaus der Leitungstyp bestimmt: je höher das Potential liegt, desto größer ist die Elektronen- und desto kleiner ist die Defektelektronenkomponente. Man erhält einen n-Halbleiter oder einen p-Halbleiter, wenn eine dieser Komponenten gegenüber der anderen vernachlässigt werden kann. Sind beide Komponenten ihrer Größe nach vergleichbar, dann hat man es mit einem Eigenhalbleiter zu tun. Die untersuchten Mischkristalle sind bis auf Magnetit (Eigenleitung) alle n-Halbleiter.

Ein weiteres Ergebnis der Theorie ist die Erkenntnis, daß die Zufügung von Beimischungen verschiedener Konzentration in das Volumen des Halbleiters zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus im Inneren des Kristalls führt. Die Folge davon ist die Änderung der Leitfähigkeit mit steigendem Fremdzusatz. Dies ist der Ansatzpunkt für eine Deutung unserer Ergebnisse: Eine systematische Erhöhung des Gehalts an Magnetit in Magnesiumferrit verursacht eine monotone Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung auf das Leitungsband. Die Zusätze wirken also wie Donatoren (sie erhöhen das Fermi-Niveau) und zwar werden die auf den Oktaederplätzen eingebauten Fe^{2+} -Ionen die Donatorfunktionen ausüben. Durch die Erhöhung des Fermi-Potentials steigt die Konzentration n der freien Elektronen im Leitungsband (ist das Elektronengas nicht entartet, gilt: $n = A \cdot e^{-\frac{\epsilon_F}{kT}}$) und die Folge ist ein Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit der n-Halbleiter.

Auch der Mechanismus der Cheomosorption und deren Einfluß auf einige Halbleitereigenschaften kann aus der Theorie abgeleitet werden. Moleküle, die an der Oberfläche chemosorbiert und mit ihr durch eine feste Bindung (Lokalisierung eines Elektrons oder Defektelektrons auf dem Teilchen bzw. in seiner Nähe) verbunden sind, führen zu einer Aufladung der Oberfläche. Die Folge davon ist eine Bandverbiegung in der Nähe der Oberfläche des Halbleiters. Ist die Oberfläche positiv geladen, was nach der Chemosorption von Donatormolekülen wie z. B. H_2O oder CO in der Regel der Fall ist, so muß die Bandverbiegung in der in Abbildung 7 dargestellten Form im Bändermodell berücksichtigt werden.

Abbildung 7



l = Eindringtiefe, innerhalb der sich die Bandverbiegung bemerkbar macht

$\Delta \epsilon$ = Grad der Bandverbiegung

Die lokalisierten Terme sind nicht dargestellt.

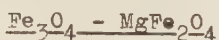
Wegen der Bandverbiegung wird sich die Lage des Fermi-Niveaus im Energiespektrum des Kristalls (in bezug auf die Energiebänder) im allgemeinen mit der Entfernung von der Oberfläche ändern. Für die Konzentration n des Elektronengases in der parallel zur adsorbierenden Oberfläche verlaufenden Ebene $x = 0$ gilt:

$$(8) \quad n(x) = A \cdot e^{-\frac{\epsilon^-(x)}{kT}}$$

Demnach ist in verschiedenen zur Oberfläche parallelen Ebenen die Leitfähigkeit verschieden. Die Chemosorption, die die Bandverbiegung verursacht oder eine bereits bestehende Verbiegung weiter verändert, übt somit einen merklichen Einfluß auf die Leitfähigkeit in der oberflächennahen Schicht des Halbleiters aus. Bei einem genügend kleinen Kristall kann sich dies auf dessen gesamte Leitfähigkeit auswirken. Ein Vergleich der beiden Bändermodelle für die untersuchten Mischkristalle und die Anwendung der Gleichung (8) ergeben, daß die positive Aufladung der Oberfläche eine Anreicherung der oberflächennahen Schicht mit Elektronen bedingt; die Leitfähigkeit der n-Halbleiter wird dadurch erhöht. Abschließend sei noch erwähnt, daß im Falle eines Eigenhalbleiters (z. B. Magnetit) unabhängig vom Vorzeichen der Oberflächenladung die Änderung der Leitfähigkeit stets größer als Null ist.

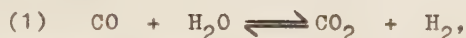
Nach den Anschauungen der Elektronentheorie der Halbleiter kann unter Umständen ein bestimmter Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der katalytischen Aktivität eines Halbleiters bestehen. Im dritten Teil dieser Arbeit werden deshalb die katalytischen Eigenschaften des Systems Magnetit/Magnesiumferrit untersucht und anschließend mit den Ergebnissen der elektrischen Messungen verglichen.-

III.) Kinetik der Kohlenoxid-Konvertierung am System



1.) Literaturzusammenstellung

Seit ungefähr 50 Jahren ist die katalytische Konvertierung von Kohlenoxid immer wieder Gegenstand zahlreicher systematischer Untersuchungen. Erste Veröffentlichungen von O. Hahn¹⁹⁾, B. Neumann und G. Köhler²⁰⁾ sowie von E. Maurer und A. Bischof²¹⁾ über die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion waren der Beginn eines eingehenden Studiums der Konvertierungsgleichung



die in der industriellen Praxis eine große Bedeutung erlangen sollte. Unter der Vielzahl der verwendeten Katalysatoren haben besonders Fe_3O_4 sowie andere auf Magnetitbasis aufgebaute Kontakte starkes Interesse gefunden. In der Praxis scheint sich ein Katalysator auf der Basis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ durchgesetzt zu haben. Das Eisen (III)-oxid solcher Kontakte erfährt jedoch, wie aus Arbeiten von R. Yoshimura⁴⁾, H. Ochida³⁾, N.V. Kul'kova²⁾ und neuerdings von G. Rienäcker⁵⁾ hervor geht, im Verlauf der Konvertierungsreaktion durch das Kohlenoxid/Wasserdampfgemisch eine Umwandlung in Eisen (II,III)-oxid. Rienäcker und H. Heinze haben speziell den Einfluß von Zusätzen zu einer reinen Komponente untersucht und die Konvertierung an Kontaktgemischen $\text{Fe}_3\text{O}_4 - x \text{Cr}_2\text{O}_3$ durchgeführt. Die Aktivitäten der Katalysatoren, ausgedrückt in Prozenten umgesetzten Kohlendioxids pro Stunde und pro m^2 Oberfläche, standen scheinbar in keinem Zusammenhang mit der Zusammensetzung des Katalysator-

gemisches. P. Royen und D. Klokner⁸⁾ untersuchten die elektrischen und katalytischen Eigenschaften von Fe_3O_4 - MgCr_2O_4 - Mischkristallen; ein gewisser Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Kontakte und ihrer katalytischen Aktivität wurde diskutiert. In einer Arbeit von M. Fukutome und K. Kusano²²⁾ wird über die katalytische Aktivität von verschiedenen Ferriten (Ni, Zn, Co, Mn und Mg) bezüglich der Konvertierungsreaktion berichtet. Neben Arbeiten, die sich mit der Zusammensetzung der Kontakte beschäftigen, wurde in einer Reihe von Untersuchungen an reinem Fe_3O_4 die Kinetik der Kohlenoxidkonvertierung behandelt. Dabei konnte am hiesigen Institut von P. Royen und F. Ehrhard²³⁾ an alkalisierte Aktivkohle ein Formiatmechanismus für die Konvertierung nachgewiesen werden. Er spielt aber an den oft auch Alkali enthaltenden technischen Konvertierungskontakten auf der Basis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ wohl nur eine ganz untergeordnete Rolle. Zahlreiche Vorschläge für den Mechanismus der Kohlenoxidkonvertierung stammen vor allem von japanischen und russischen Autoren^{2,3,4)}. Eine interessante Diskussion der einzelnen Reaktionsschritte wurde von O. Stelling und O. v. Krusenstierna durchgeführt²⁴⁾. H. Bohlbro²⁵⁾ stellte eine brauchbare Geschwindigkeitsgleichung für die Hinreaktion der Konvertierung auf.

2.) Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach H. Bohlbro

Bei Untersuchungen über die Kinetik der Kohlenoxidkonvertierung an reinem Eisenoxid konnte H. Bohlbro²⁵⁾ eine empirische Geschwindigkeitsgleichung für die Hinreaktion der Umsetzung $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ aufstellen, die einen Gültig-

keitsbereich von 330° bis 500° C besitzt:

$$(9) \quad r_f = k \frac{(\text{CO})^{0.90} (\text{H}_2\text{O})^{0.25}}{(\text{CO}_2)^{0.60}}$$

r_f = Geschwindigkeit der Hinreaktion

(Mol konvertiertes CO/Stunde + g Katalysator)

k = temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der
Hinreaktion

(CO) , (H_2O) und (CO_2) = Partialdruck von CO, H_2O und
 CO_2 in atm.

Der Ansatz für diese Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$(10) \quad r_f = k (\text{CO})^l (\text{H}_2\text{O})^m (\text{CO}_2)^n (\text{H}_2)^q$$

Die Exponenten l , m , n , q sind empirisch bestimmt.

Wenn die Umsätze konvertierten Kohlenoxids nicht mehr als
3 bis 4 % betragen, wird zur Berechnung der Geschwindig-
keitskonstanten die integrierte Form der Geschwindigkeits-
gleichung verwandt:

$$(11) \quad x = k \frac{W}{F} (\text{CO})_0^{1-l} \left(1 - \frac{x}{2}\right)^l \left[(\text{H}_2\text{O})_0 - \frac{x}{2} (\text{CO})_0 \right]^m \left[(\text{CO}_2)_0 + \frac{x}{2} (\text{CO})_0 \right]^n$$

x = Grad der Konvertierung

(Mol konvertiertes CO/Mol CO im Aufgabegas)

W = Gewicht des Katalysators in g

F = Gesamtgeschwindigkeit des Aufgabegases

$_0$ = Index für die Eingangskonzentration der Reaktanten

Liegen die Umsätze wesentlich höher als 3 % konvertiertes
CO, so muß auch die Rückreaktion $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ rech-

nerisch erfaßt werden. H. Bohlbro hat auch für diesen Fall einen brauchbaren Ansatz angegeben, auf den jedoch nicht näher eingegangen werden soll, da er im Zusammenhang mit dieser Arbeit nur von geringem Interesse ist. Die praktische Bedeutung der Bohlbro - Gleichung besteht darin, daß ihre Variablen experimentell relativ einfach zu bestimmen sind. Die Kenntnis der Zusammensetzung des Aufgabegases sowie des Endgases und die Größe der Strömungsgeschwindigkeit liefern eine Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion, die ihrerseits noch temperaturabhängig ist. Wenn die Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur dem Arrhenius-Gesetz

$$(12) \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta E}{R T}$$

gehört, so läßt sich daraus eine scheinbare Aktivierungsenergie für die Konvertierungsreaktion berechnen. Der theoretische Inhalt dieser Größe wurde von Bohlbro nicht diskutiert, er findet jedoch eine Deutung in Arbeiten von O. Stelling und O. v. Krusenstierna²⁴⁾. Voraussetzung einer exakten Analyse der verschiedenen Energiebeträge, die in ihrer Gesamtheit eine bestimmte Bruttoaktivierungsenergie hinsichtlich einer Reaktion ergeben, ist die genaue Kenntnis der einzelnen Reaktionsschritte. Gleichzeitig muß ein konkreter Reaktionsmechanismus verifiziert sein. Obwohl diese Bedingungen nur in äußerst seltenen Fällen erfüllt werden können, darf man die berechneten Aktivierungsenergien als charakteristische Größen eines bestimmten katalytischen Systems ansehen und sie innerhalb

des Systems für vergleichende Betrachtungen verwenden.

Die Arbeiten von O. Stelling und O. v. Krusenstierna behandeln Vorgänge, die den Wert der Bruttoaktivierungsenergie der Kohlenoxidkonvertierung beeinflussen. Die Autoren haben die Umsatzgeschwindigkeit der Hinreaktion r_f in Abhängigkeit vom Partialdruck jeweils einer Komponente bestimmt, während alle anderen Reaktanten in ihrer Konzentration konstant gehalten wurden. Die Ergebnisse lassen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von folgenden vier Vorgängen erkennen:

1. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist dem Partialdruck des Kohlenoxids direkt proportional. In bezug auf die CO-Konzentration folgt die Konvertierung einem Zeitgesetz erster Ordnung.
2. Wenn der Wasserdampfpartialdruck klein ist, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Zahl der Stöße von Wassermolekülen mit der Oberfläche des Kontakts proportional. Hohe Drucke führen schnell zu einer Sättigung durch Adsorption.
3. Eine starke Hemmung der Reaktion erfolgt mit steigenden Kohlendioxidpartialdrucken. Die Oberfläche des Kontakts ist mit CO_2 besetzt; die Desorptionsgeschwindigkeit bestimmt den Grad der Konvertierung.
4. Schon bei relativ kleinen Umsätzen wirkt CO_2 stark hemmend und muß rechnerisch berücksichtigt werden, wenn eine Beziehung zwischen der Anfangsgeschwindigkeit und dem Kohlenoxidpartialdruck aufgestellt wird.

Einfache Verhältnisse wurden in bezug auf Wasserstoff gefunden. Da keine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit

festzustellen ist, werden sicher auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien durch den gebildeten Wasserstoff nicht verändert.

Nach diesen Ergebnissen müssen während der Konvertierungsreaktion dem System bestimmte Energiebeträge zugefügt werden, um einmal die adsorbierten Kohlenoxid- bzw. Wassermoleküle in einen aktiven Zustand zu überführen und zum anderen, um den Übergang des auf der Oberfläche gebildeten Kohlendioxids in die Gasphase zu ermöglichen. Gleichzeitig werden im Verlauf der Reaktion Adsorptionswärmen frei, die auftreten, wenn Kohlenoxid und Wasserdampf aus der Gasphase auf den Katalysator treffen. Die Summe dieser verschiedenen Aktivierungswärmen bildet dann einen Bestandteil der aus der Arrheniusgleichung berechneten Bruttoaktivierungsenergie. Ein weiterer Beitrag wird durch das Fermi-Niveau des Katalysators geleistet, das additiv mit positivem oder negativem Vorzeichen in die Aktivierungsenergie eingeht.-

3.) Die Kohlenoxidkonvertierung am System $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4$

a.) Herstellung der Katalysatoren

Die Herstellung der reinen Komponenten und der verschiedenen Mischkristalle wurde bereits auf Seite 12 beschrieben. Ihre Zusammensetzung ist auf Seite 11 angegeben.

b.) Die Meßapparatur der Konvertierungsreaktion

Mit der in Abbildung 8 schematisch dargestellten Versuchsanordnung werden zuerst Spuren von Sauerstoff und Kohlendioxid im Trägergas Kohlenoxid beseitigt, anschließend wird das CO in definierter Weise mit Wasserdampf beladen. Dazu

Skizze der Konvertierungsapparatur

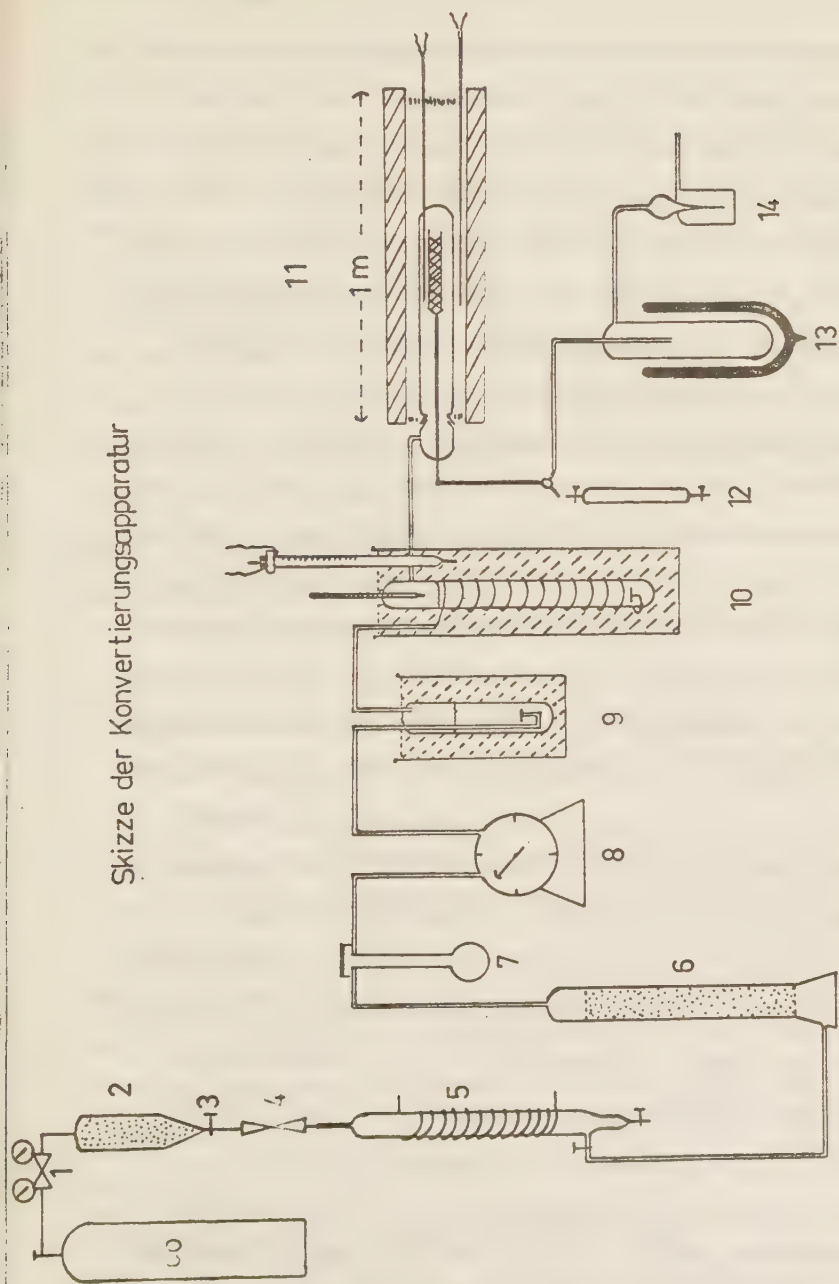


Abb. 8

leitet man das Kohlenoxid über ein Ventil 1 in einen Druck-
 reinigungsadsorber mit Aktivkohlefüllung 2, der unter einem
 konstanten Druck von 1,5 atm. stehen soll. Über ein Ventil
 3 und ein Feinreguliertventil 4 geht der Kohlenoxidstrom
 durch einen Meyer-Ronge-Turm 5, in dem Spuren von restli-
 chem Sauerstoff entfernt werden. Anschließend wird in einem
 Trockenturm mit Natronkalk 6 das Gas von eventuellen Verun-
 reinigungen mit Kohlendioxid befreit. Über einen Gasströ-
 mungsmesser 7 gelangt das gereinigte CO in eine Gasuhr 8
 und anschließend durch 2 hintereinander geschaltete Wasser-
 dampfsättiger 9 und 10 in ein Rohrsystem, das direkt zu dem
 Kontaktofen 11 führt. In den Wasserdampfsättigern nimmt das
 Gas soviel Wasser auf, daß genau ein Verhältnis $\text{CO}/\text{H}_2\text{O} = 1:1$
 erreicht ist. Die Verbindungsrohre zum Kontaktofen werden
 mit Widerstandwicklungen elektrisch beheizt, um eine Kon-
 densation des Wasserdampfs zu verhindern. Im Reaktionsgefäß
 wird der Gasstrom so geleitet, daß er in Umkehrung seiner
 ursprünglichen Strömungsrichtung in das den Katalysator
 aufnehmende Rohr eintritt und dieses durch eine angeschmol-
 zene Kapillare wieder verläßt. Die Gasproben können prak-
 tisch unmittelbar am Ende der Kontaktschicht entnommen wer-
 den. Über einen Dreiwegehahn zweigt der Strom der Reaktions-
 produkte durch einen Auffangkolben 13 für kondensierendes
 Wasser ab und wird über einen Blasenähler 14 nach außen
 geleitet. Mit dem Blasenähler kann man kontrollieren, ob
 während der Abnahme der Gasproben noch ein geringer Gas-
 strom nach außen gelangt, so daß die Möglichkeit, beim An-
 saugen der Gasprobe die Strömungsgeschwindigkeit zu erhöhen

bzw. Unterdruck im Reaktionsgefäß zu erzeugen, ausgeschlossen ist. Als Kontaktofen wurde ein Rohrofen verwendet. Die Temperatur wurde über ein Platin/Platin-Rhodiumthermoelement registriert, das mit einem Regler verbunden ist, der die Temperatur des Ofens mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ steuert.

c.) Analysenmethoden

Die Gasanalysen wurden mit einem Orsat-Apparat, Modell Ruhrchemie der Fa. Haage, Mühlheim/Ruhr, ausgeführt. Für den vorliegenden Zweck waren die vier Absorptionspipetten mit den folgenden Lösungen beschickt:

Zur Absorption von Kohlendioxid: mit 30 %-iger Kalilauge

Zur Absorption von Kohlenoxid:

1. mit einer ammoniakalischen, ammonchloridhaltigen Cu(I)Cl-Lösung,
2. mit einer ammonchloridhaltigen Cu(I)Cl-Lösung; zur Stabilisierung wurde ein Kupferdrahtnetz in die Flüssigkeit gelegt,
3. mit einer schwefelsauren β -Naphthollösung und Kupfer(I)-oxid, um eine vollständige Absorption des Kohlenoxids zu erreichen.

Der Wasserstoff wird wie üblich durch Oxidation mit Kupferoxid und anschließende Restgasbestimmung im Orsat ermittelt. Es wurde jedoch bei einer Reihe von Analysen auf die Bestimmung verzichtet, wenn der Prozentgehalt im Endgas zu klein (unter 1 %) war.

d.) Ergebnisse der Kohlenoxid-Konvertierung

Die Messungen wurden in einem Bereich von 330 - 500° C durchgeführt. Durch Voruntersuchungen wurde für jeden

Katalysator eine Versuchstemperatur ermittelt, bei der der Konvertierungsgrad im Bereich der von Bohlbro geforderten 3 bis 4 % Grenze gefunden werden konnte. Um konstante Leistungen der Kontakte zu erhalten, wurde eine Katalyse-Fetriebsdauer von mindestens 18 Stunden den Messungen vorangestellt. Es kann auf Grund von Vorversuchen angenommen werden, daß nach dieser Anlaufzeit gewisse Schwankungen der Aktivität als Folge der beginnenden Chemosorption beendet sind und das katalytische System einen bestimmten Gleichgewichtszustand erreicht hat. Für alle Versuche wurde eine Katalysatormenge von 3 g benutzt und so im Reaktionsrohr verteilt, daß der Gasstrom auf eine möglichst große äußere Oberfläche einwirken konnte. Ein geschwindigkeitsbestimmender Einfluß auf die Konvertierung durch den sogenannten "Effekt der äußeren Diffusion" wurde dadurch verhindert, daß für die Versuche eine hinreichend große Strömungsgeschwindigkeit gewählt wird, bei der ein Minimum der Dicke der laminaren Ruhezone erreicht ist. In diesem Gebiet ist der Konvertierungsgrad konstant, wenn unter sonst gleichen Bedingungen die Kontaktmenge W und die Strömungsgeschwindigkeit F so gewählt werden, daß der Quotient W/F konstant ist. Grundlegende Arbeiten über Diffusionsverhältnisse liegen von D. Wheeler ²⁶⁾ und P.B. Weisz ²⁷⁾ vor.

Die Apparatur wurde vor jeder Reaktion mit Kohlenoxid gut durchgespült, dann der Ofen auf 450°C aufgeheizt und gleichzeitig auf das Reaktionsgemisch $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) umgeschaltet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde auf 2 Liter pro Stunde eingestellt. Nach der Anlaufzeit von 18 Stunden wurden bei verschiedenen Temperaturen innerhalb des Intervalls von

330° bis 500° C Gasproben gezogen. Aus drei bis vier Meßwerten wurde der Konvertierungsgrad x ermittelt. Die zur Temperatur T gehörige Geschwindigkeitskonstante k wird durch Einsetzen der Werte in Gleichung (11) s. S. 40 erhalten. Die folgenden Tabellen 5 enthalten eine Zusammenstellung der einzelnen Meßdaten für die verschiedenen Katalysatoren. In Abbildung 9 sind die Arrhenius-Geraden im $\log k - 1/T$ - Diagramm dargestellt.

Tabelle 5Katalysator 1: 100 % Fe_3O_4

$T^{\circ}\text{C}$	Ges. Gas	CO_2	CO	H_2	x	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
450	99.8	2.1	95.6	2.0	0.021	6.74×10^{-4}	1.383
429	99.6	1.3	97.0	1.3	0.013	2.97×10^{-4}	1.425
409	99.8	0.8	98.2	-	0.008	1.40×10^{-4}	1.467
393	99.7	0.6	98.8	-	0.006	9.00×10^{-5}	1.503

Katalysator 2: 87.5 % Fe_3O_4 / 12.5 % MgFe_2O_4

$T^{\circ}\text{C}$	Ges. Gas	CO_2	CO	H_2	x	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
405	98.4	4.7	89.0	4.6	0.050	2.74×10^{-3}	1.475
383	99.2	3.0	93.2	2.9	0.031	1.29×10^{-3}	1.524
363	99.1	1.8	95.5	1.6	0.019	5.26×10^{-4}	1.572
343	98.8	1.0	96.8	-	0.010	2.04×10^{-4}	1.623

Katalysator 3: 75 % Fe_3O_4 / 25 % MgFe_2O_4

$T^{\circ}\text{C}$	Ges. Gas	CO_2	CO	H_2	x	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
387	98.4	6.4	85.6	6.4	0.070	4.76×10^{-3}	1.515
363	98.4	3.0	92.4	3.0	0.031	1.29×10^{-3}	1.572
342	99.2	1.5	96.2	1.4	0.015	4.08×10^{-4}	1.626
331	98.8	1.0	96.8	-	0.010	2.04×10^{-4}	1.655

Fortsetzung Tabelle 5Katalysator 4: 62.5 % Fe_3O_4 / 37.5 % MgFe_2O_4

$T^{\circ}\text{C}$	Ges.Gas	CO_2	CO	H_2	x	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
378	98.4	6.4	85.6	6.2	0.070	4.76×10^{-3}	1.538
365	99.2	4.6	90.0	4.6	0.049	2.63×10^{-3}	1.567
350	98.9	2.9	93.1	2.7	0.030	1.17×10^{-3}	1.606
328	98.8	1.3	96.2	1.3	0.013	2.97×10^{-4}	1.664

Katalysator 5: 50.0 % Fe_3O_4 / 50.0 % MgFe_2O_4

$T^{\circ}\text{C}$	Ges.Gas	CO_2	CO	H_2	x	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
486	99.4	3.3	92.8	3.0	0.034	1.47×10^{-3}	1.318
450	98.9	1.8	95.3	1.8	0.019	5.26×10^{-4}	1.383
430	98.1	1.2	95.7	-	0.012	2.74×10^{-4}	1.424
412	98.8	0.9	97.0	-	0.009	1.62×10^{-4}	1.460

Katalysator 6: 37.5 % Fe_3O_4 / 62.5 % MgFe_2O_4

$T^{\circ}\text{C}$	Ges.Gas	CO_2	CO	H_2	x	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
383	98.8	4.4	90.0	4.3	0.047	2.52×10^{-3}	1.524
368	98.8	2.8	93.2	2.6	0.029	1.11×10^{-3}	1.560
350	98.5	1.5	95.5	1.5	0.015	4.08×10^{-4}	1.605
339	98.8	1.0	96.8	-	0.010	2.04×10^{-4}	1.634

Fortsetzung Tabelle 5Katalysator 7: 25.0 % Fe_3O_4 / 75.0 % MgFe_2O_4

$T^{\circ}\text{C}$	Ges. Gas	CO_2	CO	H_2	x	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
386	98.8	4.8	89.2	4.8	0.051	2.87×10^{-3}	1.517
377	98.9	3.6	91.7	4.8	0.038	1.76×10^{-3}	1.538
362	98.5	2.5	93.5	2.3	0.026	9.51×10^{-4}	1.575
340	98.7	1.2	96.3	-	0.012	2.74×10^{-4}	1.631

Katalysator 8: 12.5 % Fe_3O_4 / 87.5 % MgFe_2O_4

$T^{\circ}\text{C}$	Ges. Gas	CO_2	CO	H_2	x	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
450	97.8	7.2	83.4	6.9	0.080	5.86×10^{-3}	1.383
420	98.1	3.7	91.7	3.7	0.039	1.87×10^{-3}	1.443
402	99.2	2.0	95.2	1.8	0.021	8.71×10^{-4}	1.481
384	99.0	1.6	95.8	1.6	0.016	4.35×10^{-4}	1.522

Katalysator 9: 100.0 % MgFe_2O_4

$T^{\circ}\text{C}$	Ges. Gas	CO_2	CO	H_2	x	k	$1000/T^{\circ}\text{K}$
449	99.4	3.7	92.0	3.4	0.039	1.84×10^{-3}	1.385
427	98.0	2.2	93.6	2.0	0.023	8.01×10^{-4}	1.430
405	98.6	1.4	95.8	1.4	0.014	4.08×10^{-4}	1.475

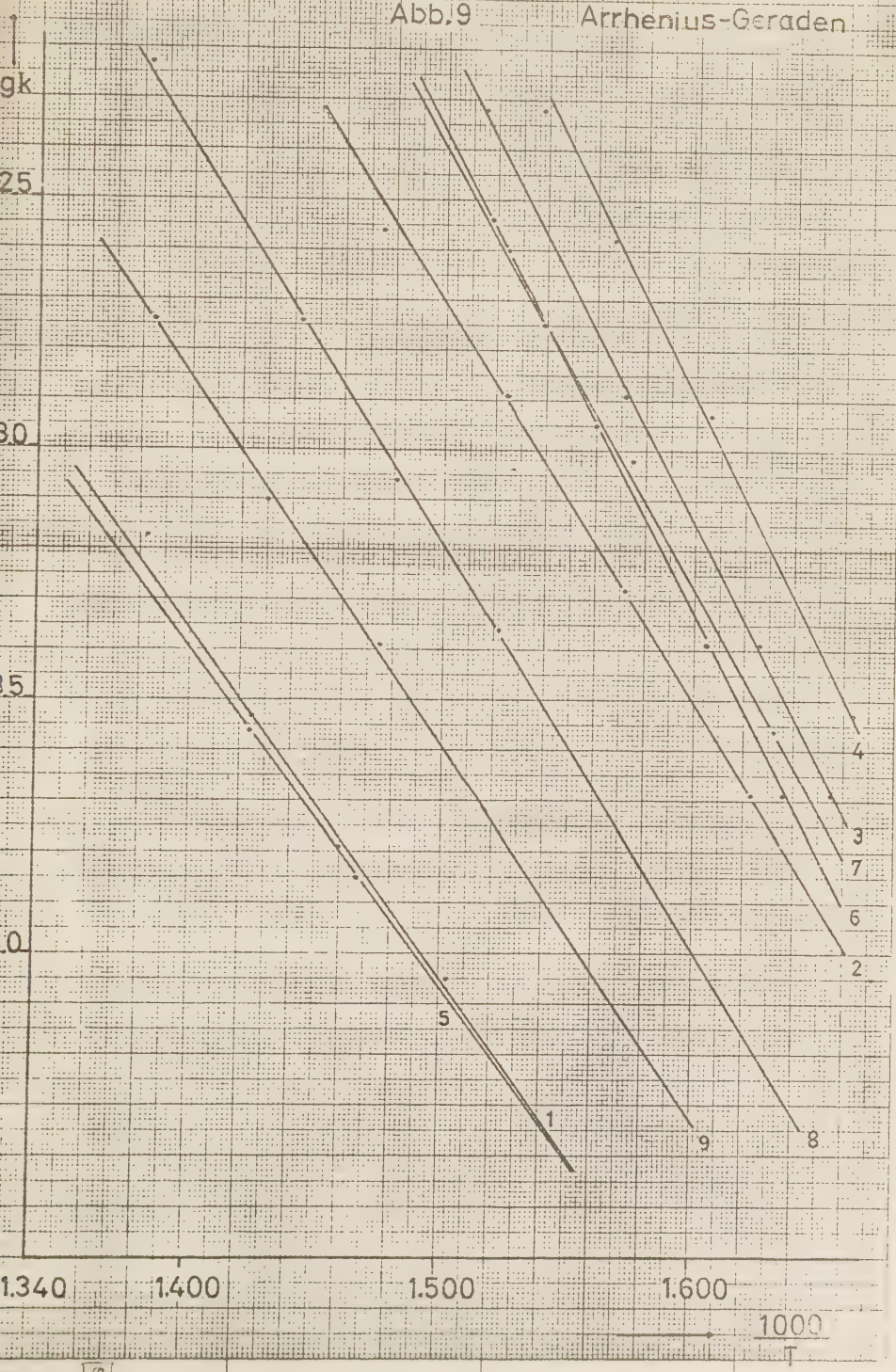
Geschwindigkeitskonstanten nach 18 Stunden Katalyse

Strömungsgeschwindigkeit des Aufgabegases: 2 Liter/Stunde

Kontaktmenge: 3 g

Abb. 9

Arrhenius-Geraden



4.) Aktivierungsenergie und Zusammensetzung der Katalysatoren

Die Aktivierungsenergie einer katalytischen Reaktion kann mit Hilfe des Arrheniusschen Gesetzes bestimmt werden:

$$k = k_0 \left(\exp - \frac{\Delta E}{RT} \right) \quad (13) \text{ bzw. } \Delta E = \frac{R (\ln k_1 - \ln k_2)}{1/T_2 - 1/T_1}$$

Darin bedeuten:

ΔE = Aktivierungsenergie (cal/Mol)

k_0 = Häufigkeitsfaktor

R = allg. Gaskonstante (= 1.986 cal/Mol Grad)

Die Größe ΔE , die in der homogenen Kinetik als Reaktionsenergie eine eingehende Diskussion gefunden hat, wird bei der heterogenen Katalyse als "Bruttoaktivierungsenergie" verstanden. Damit werden neben der wahren Aktivierungsenergie auch überlagernde Einflüsse von Adsorptions- und Desorptionswärmen berücksichtigt. Für die Kohlenoxid-Konvertierung sind nach Untersuchungen von O. Stelling und O. v. Krusenstierna²⁴⁾ sowohl die Reaktion des Wasserdampfes mit der Katalysatoroberfläche (Adsorptionsreaktion) als auch der Übergang von Kohlendioxid in die Gasphase (Desorptionsprozeß) von wesentlichem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die katalytische Aktivität und Selektivität eines Halbleiters wird durch die Lage seines Fermi-Niveaus an der Oberfläche gesteuert. Es ist bekannt, daß man die Lage des Fermi-Niveaus in gewissem Maße verändern kann, wenn man in die Kristalloberfläche oder in das Volumen des Kristalls Beimengungen verschiedener Konzentration einführt. Da zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit einer heterogenen katalytischen Reaktion und der Größe des Fermi-Potentials ein exponentiel-

ler Zusammenhang besteht, werden verschiedene Konzentrationen einer bestimmten Beimengung einen Einfluß auf die katalytische Aktivität des Katalysators ausüben.

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur dem Arrhenius-Gesetz gehorcht (in einem bestimmten Temperatur- und Partialdruckintervall), so wirkt sich eine Verschiebung des Fermi-Niveaus (welches additiv mit positivem oder negativem Vorzeichen in die Aktivierungsenergie eingeht) im allgemeinen sowohl auf die Aktivierungsenergie als auch auf den vor dem Exponenten stehenden Faktor (k_0) in der Geschwindigkeitskonstanten aus, da das Fermi-Niveau eine Funktion der Temperatur ist. In diesem Fall können sowohl die Aktivierungsenergie als auch dieser Faktor Funktionen der Konzentration des in einem bestimmten Katalysator enthaltenen Zusatzes sein.

In der folgenden Tabelle (Tab. 6) sind die aus den Arrhenius-Geraden berechneten Bruttoaktivierungsenergien der einzelnen Fe_3O_4 - MgFe_2O_4 -Mischphasen aufgeführt. Die Abb. 10 zeigt den Zusammenhang zwischen der Größe ΔE und der Zusammensetzung der Kontakte in graphischer Darstellung.

Tabelle 6

Nr.	MgFe_2O_4 - Gehalt	ΔE (kcal/Mol)
1	0 %	31.4
2	12.5 %	36.6
3	25.0 %	43.9
4	37.5 %	45.7
5	50.0 %	30.5
6	62.5 %	44.0

Fortsetzung Tabelle 6

Nr.	MgFe O -Gehalt	ΔE (kcal/Mol)
	2 4	
7	75.0 %	40.4
8	87.5 %	36.6
9	100.0 %	33.4

Der Übergang von den reinen Komponenten zu Mischkristallen mit steigendem Gehalt an Fremdzusatz wird von einem steilen Anstieg der Bruttoaktivierungsenergie begleitet. In beiden Fällen kann man bis zu einem Fremdzusatz von ungefähr 40 % einen fast linearen Anstieg von ΔE annehmen. Der Kontakt, der einem Mischungsverhältnis von 50 : 50 entspricht, zeigt eine deutliche Abweichung: die Aktivierungsenergie ist auffallend niedrig, sie liegt sogar noch unter den ΔE -Werten für die beiden reinen Komponenten.-

In der abschließenden Diskussion der Ergebnisse wird versucht, die gefundenen Beziehungen im Rahmen der Elektronentheorie der Katalyse zu deuten.

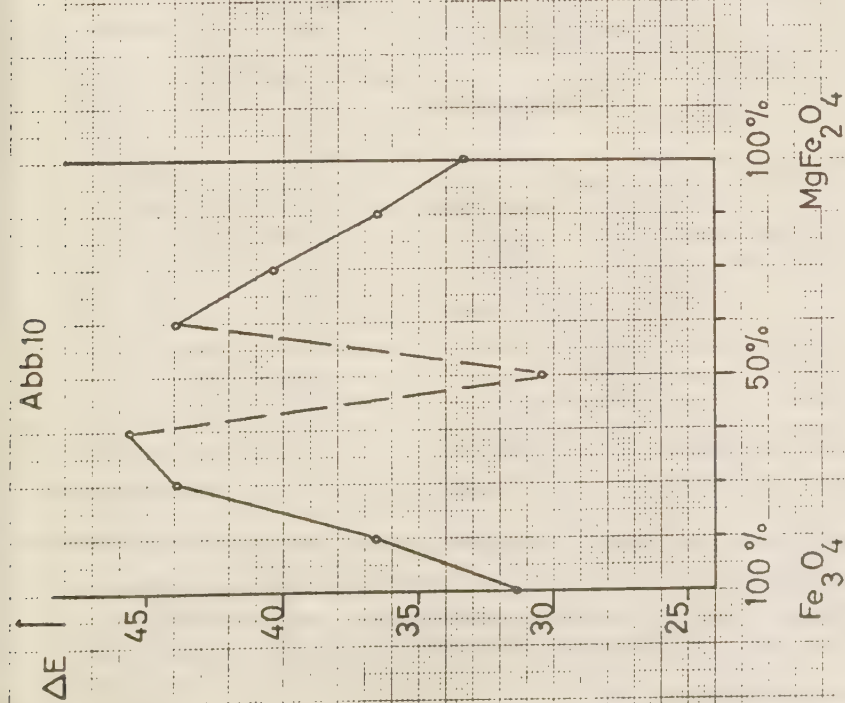
5.) Zusammenhang zwischen Aktivität und Zusammensetzung der Katalysatoren

Die katalytische Wirksamkeit eines Kontaktes findet im allgemeinen ihren Ausdruck in der Größe des Häufigkeitsfaktors und in dem Betrag der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion. Dabei soll darauf hingewiesen werden, daß bei zahlreichen katalytischen Reaktionen die Geschwindigkeit als unabhängig von der Aktivierungsenergie gefunden wurde.

a.) Der Häufigkeitsfaktor

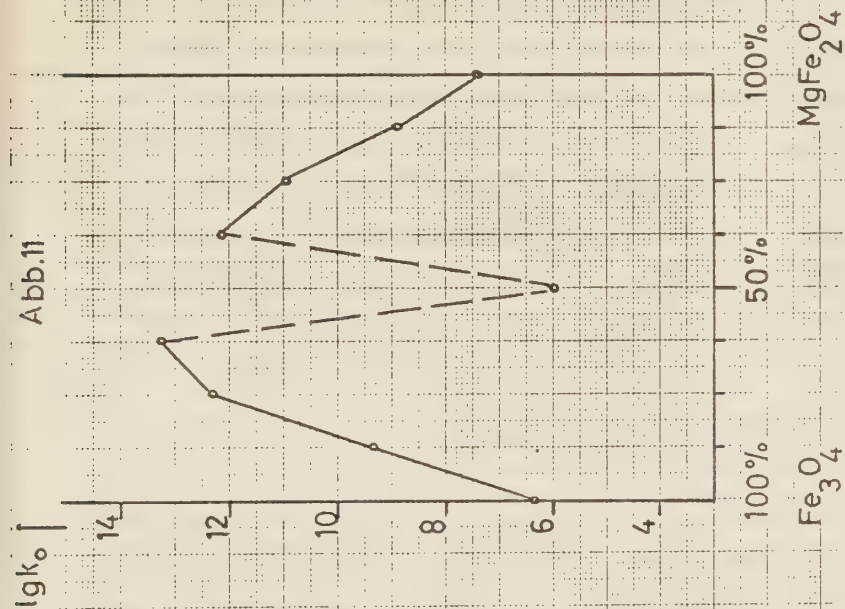
Der Häufigkeitsfaktor, der unter anderem ein statistisches

Abb.10



Bruttoaktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Abb.11



Log des Häufigkeitsfaktors in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Glied und einen sterischen Faktor enthält, wird in der homogenen Kinetik als Reaktionsentropie diskutiert. Er wird von zahlreichen Autoren als Ausdruck der verschiedenen Verteilung von mehr oder weniger aktiven Zentren auf der Oberfläche des Katalysators betrachtet. Die Größe dieses Faktors, der ebenfalls aus der Arrhenius-Gleichung berechnet werden kann, bestimmt die katalytische Aktivität eines Kontaktes. Die Tab. 7 enthält die errechneten Zahlenwerte k_0 für die verschiedenen Kontakte; die Abb. 11 zeigt eine graphische Darstellung der Ergebnisse. Da für alle Proben die aktive Oberfläche eine charakteristische Größe ist, die in engem Zusammenhang mit der Aktivität der Katalysatoren steht, wurden anschließend die k_0 -Werte auf die Einheit der spezifischen Oberfläche bezogen. Dadurch erhalten die Aktivitäten der einzelnen Kontakte eine gemeinsame Bezugsbasis. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 dargestellt.

Tabelle 7

Nr.	k_0	$\log k_0$	m^2/g	$\log k_0/g$
1	$2.09 \cdot 10^6$	6.32	0.60	6.54
2	$2.35 \cdot 10^9$	9.37	0.42	9.75
3	$2.04 \cdot 10^{12}$	12.31	0.45	12.74
4	$1.91 \cdot 10^{13}$	13.28	0.40	13.68
5	$1.00 \cdot 10^6$	6.00	-	-
6	$1.41 \cdot 10^{12}$	12.15	0.62	12.36
7	$8.71 \cdot 10^{10}$	10.94	0.58	11.18
8	$7.76 \cdot 10^8$	8.89	0.50	9.19
9	$2.76 \cdot 10^7$	7.44	0.60	7.66

Aus den graphischen Darstellungen kann man entnehmen, daß die Änderung der k_0 -Werte mit der Zusammensetzung der Kontakte einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf zeigt, wie er auch schon für die Änderung der ΔE -Werte gefunden wurde. Die

katalytische Aktivität der Mischkristalle ist wesentlich größer als die der beiden reinen Komponenten. Die Änderung des Häufigkeitsfaktors erstreckt sich über ein Intervall von sieben Zehnerpotenzen, wobei die Mischkristalle, die ungefähr 40 % Beimengung zu den beiden reinen Komponenten enthalten, die höchste Aktivität aufweisen. Eine Zusammensetzung im Verhältnis 50 : 50 zeigt auch hier ein stark abweichendes Verhalten, indem seine Aktivität den kleinsten Wert innerhalb der gesamten Mischkristallreihe erreicht. Die auf die Einheit der spezifischen Oberfläche der Kontakte bezogenen k_0 -Werte sind durchweg etwas größer, eine Änderung der gefundenen Beziehungen zwischen k_0 und der Zusammensetzung der Mischkristalle ist jedoch nicht zu erkennen.

Eine Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse läßt die Diskussion folgender Zusammenhänge berechtigt erscheinen:

1. Sowohl bei Magnetit als auch bei Magnesiumferrit ist die Zunahme der Konzentration des Fremdzusatzes bis zu einem Betrag von 40 % von einem Anstieg der Bruttoaktivierungsenergie der Konvertierungsreaktion begleitet. Es könnte in Näherung ein linearer Zusammenhang angenommen werden.
2. Die Änderung der Häufigkeitsfaktoren mit der Zusammensetzung der Kontakte zeigt einen ähnlichen Verlauf.
3. Wenn aber sowohl ΔE als auch k_0 von der Konzentration (Z) des in einer Probe enthaltenen Zusatzes abhängen sollen, dann bedeutet dies, daß man für Proben mit verschiedenem Z eine bestimmte Beziehung bei den Änderungen von ΔE und k_0 für die einzelnen Proben erwarten könnte. Die Existenz einer derartigen Beziehung wäre eine weitere Festätigung des zuerst von Constable²⁸⁾ und E. Cremer²⁹⁾ bei zahlreichen katalytischen Untersuchungen gefundenen Kompensationseffektes.

b.) Beziehung zwischen Häufigkeitsfaktor und Aktivierungsenergie (Kompensationseffekt)

Das Vorliegen eines Kompensationseffektes weist auf einen ausgleichenden Zusammenhang zwischen Aktivität und Aktivierungsenergie hin. Das bedeutet, daß eine kleine Aktivierungsenergie durch einen kleinen k_0 -Faktor, eine große Aktivierungsenergie durch ein großes k_0 kompensiert wird.

Formelmäßig erfaßt gilt:

$$(14) \quad \log k_0 = \Delta E / a + \text{const.}$$

a = Konstante mit der Dimension einer Energie

Es besteht also ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Aktivierungswärme und dem Häufigkeitsfaktor. In einer graphischen Darstellung von $\log k_0$ gegen die Aktivierungsenergie müssen alle Punkte auf einer Geraden liegen (s. Tab. 6, 7, Abb. 12). Diese Forderung ist bei den untersuchten Kontakten erfüllt. Jedem Punkt in Abbildung 12, d. h. jedem Wertepaar $(k_0, \Delta E)$ entspricht eine bestimmte Arrhenius-Gerade im $\log k/1/T$ - Diagramm (Abb. 9; die Zahlen entsprechen den verschiedenen Zusammensetzungen der Katalysatoren).-

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß bei einer wirklich linearen Beziehung zwischen $\log k_0$ und ΔE sich die entsprechenden Arrhenius-Geraden alle in einem Punkt, der als Kompensationspunkt bezeichnet wird, schneiden müßten. Aus unserem Beispiel (s. Abb. 9) ist ersichtlich, daß dies aber durchaus nicht immer der Fall ist. Auf ähnliche Resultate wurde bereits von Th. Wolkenstein in seiner "Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern" ³⁰⁾ hingewiesen.

Die Abb. 12 beweist, daß die katalytische Konvertierung von Kohlenoxid an Fe_3O_4 - MgFe_2O_4 - Mischphasen einen Kompensa-

tionseffekt zeigt. Die Schnittpunkte der Arrhenius-Geraden ("Kompensationspunkte") liegen in der Verlängerung der Geraden nach rechts, d. h. bei Temperaturen, die niedriger sind als die Meßtemperatur. Eine Erhöhung der Aktivierungsenergie wird durch eine Erhöhung des Häufigkeitsfaktors überkompensiert: der Katalysator mit der höheren Aktivierungsenergie ist im ganzen Meßbereich der bessere! Eine geringfügige Abweichung besteht bei den Kontakten 6 und 7, deren Kompensationspunkt in der Mitte des Meßbereichs liegt. Wenn man die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Temperaturen innerhalb des Meßbereichs in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der einzelnen Kontakte graphisch darstellt, so sind die Zusammenhänge besonders deutlich zu erkennen (s. Abb. 13).

6.) Diskussion der Ergebnisse

Bei der folgenden Besprechung der Ergebnisse werden zuerst die katalytischen Eigenschaften der untersuchten $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ -Mischkristalle behandelt, anschließend folgt ein Vergleich mit den Resultaten der elektrischen Messungen. Die Diskussion wird in Anlehnung an die "Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern" von Th. Wolkenstein geführt.

a.) Die katalytische Wirksamkeit des Systems $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$

Sowohl die beiden reinen Komponenten als auch ihre Mischphasen wechselnder Zusammensetzung katalysieren die Kohlenoxidkonvertierung. Die aus der Geschwindigkeitsgleichung von H. Pohlbro²⁵⁾ errechneten Geschwindigkeitskonstanten gehorchen als Funktionen der Temperatur dem Arrhenius-Gesetz.

Abb. 12

 $\lg k_0$

14

12

10

8

6

4

2

25

30

35

40

45

 $\Delta E(\text{kcal/Mol})$

Log des Häufigkeitsfaktors in Abhängigkeit
von der Bruttoaktivierungsenergie

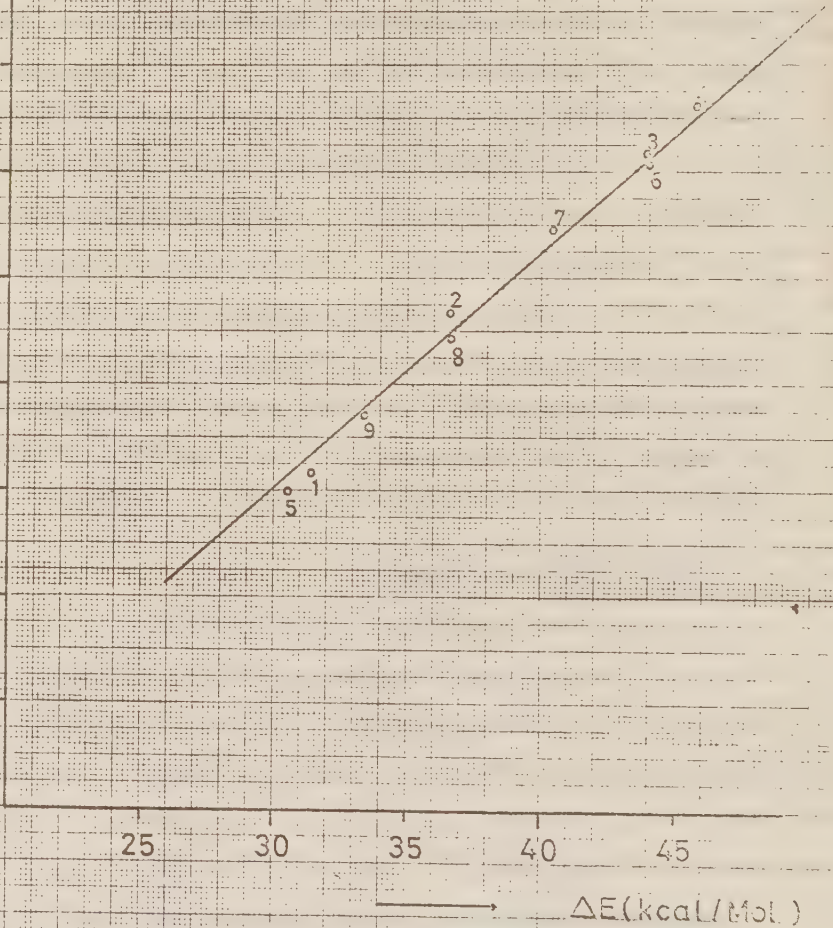
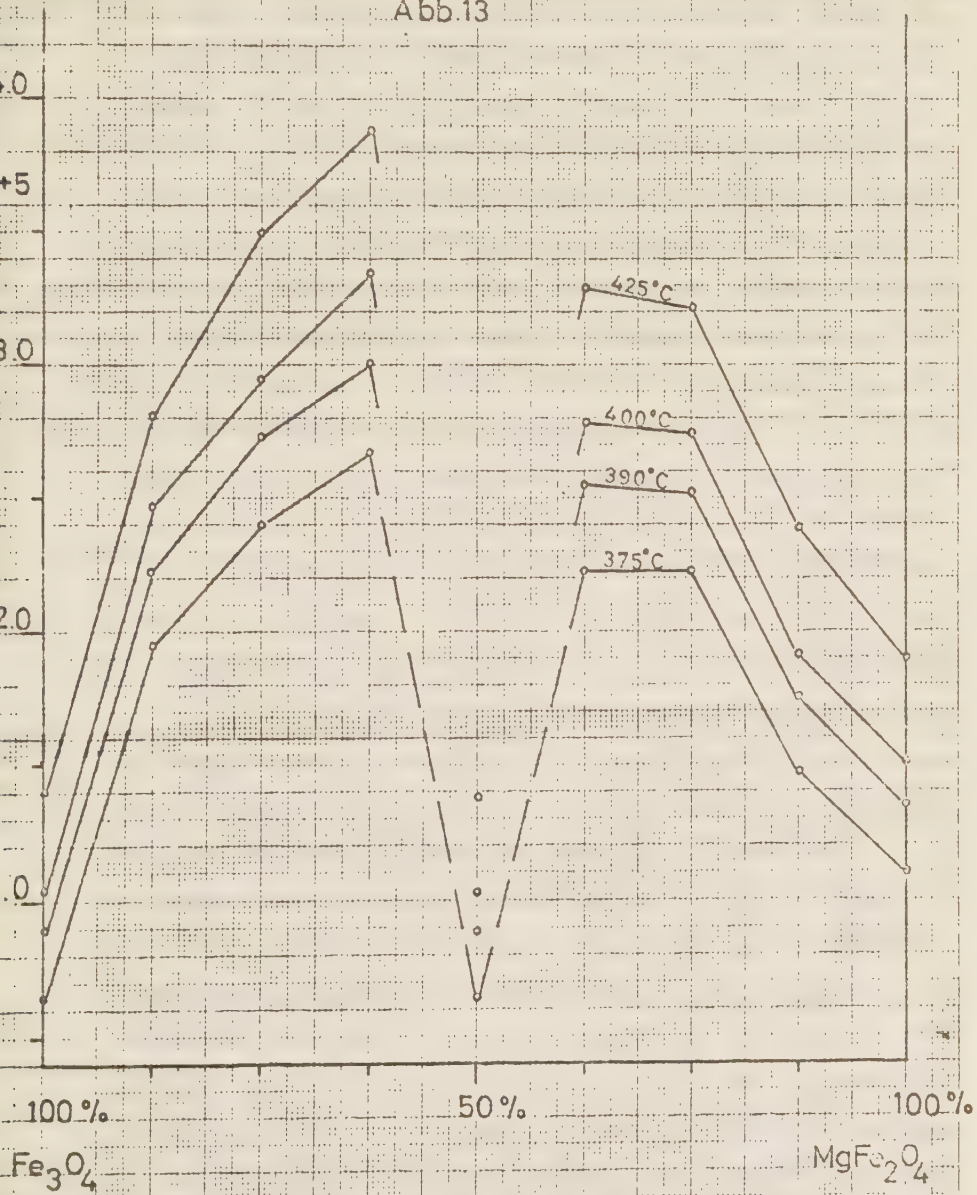


Abb. 13



Log. der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängig-
 keit von der Zusammensetzung bei verschiedenen
 Temperaturen

Der Einbau von Störstellen (Variation der Konzentration der Beimengungen) in das Volumen der reinen Komponenten ruft eine Änderung ihrer katalytischen Aktivität hervor. In beiden Fällen bewirken Zusätze bis annähernd 40 % eine starke Vergrößerung der Aktivität: die Häufigkeitsfaktoren werden um sieben (bei Magnetit) bzw. um fünf Zehnerpotenzen (bei Magnesiumferrit) erhöht. Eine deutliche Abweichung zeigt der Kontakt, der einem Mischungsverhältnis von 50 % Fe_3O_4 und 50 % MgFe_2O_4 entspricht. Er besitzt die geringste Aktivität. Da die Konvertierungsreaktion einen Kompensationseffekt zeigt und die Kompensationspunkte außerhalb des Meßbereichs (bei niedrigeren Temperaturen als die Versuchstemperatur) liegen, zeigen die Bruttoaktivierungsenergien und die Häufigkeitsfaktoren in Abhängigkeit vom Störstellengehalt einen symmetrischen Verlauf und die Kontakte mit der höheren Aktivierungswärme sind im ganzen Meßbereich die besseren. Im folgenden wird versucht, die gefundenen Zusammenhänge im Rahmen der Elektronentheorie der Katalyse zu interpretieren:

Die katalytische Aktivität eines Halbleiters hinsichtlich einer bestimmten Reaktion wird durch die Lage seines Fermi-Niveaus ξ_s^+ an der Kristalloberfläche bestimmt. Dabei muß man Reaktionen zweier Klassen unterscheiden: Reaktionen, die bei Erhöhung des Fermi-Niveaus (steigendes ξ_s^+) beschleunigt werden, und solche, die dadurch gehemmt werden. Man bezeichnet diese Reaktionen als Akzeptor- bzw. Donatorreaktionen. Weiter kann gezeigt werden, daß die Lage des Fermi-Niveaus an der Kristalloberfläche bei sonst gleichen Bedingungen durch seine Lage ξ_v^+ im Inneren des Kristalls bestimmt wird. Die unterschiedliche Lage des Fermi-Niveaus an der

Oberfläche und im Volumen des Kristalls ist eine Folge der Existenz der festen Form der Chemosorption und der damit verbundenen positiven oder negativen Aufladung der Halbleiteroberfläche, die zu einer Verbiegung der Energiebänder im Energieschema des Halbleiters führt. In den folgenden Abbildungen sind die Bändermodelle für die verschiedenen Zustände skizziert: die x-Achse steht senkrecht auf der adsorbierenden Oberfläche, sie ist in den Kristall gerichtet; l ist die Eindringtiefe bis zu der sich die Krümmung der Bänder bemerkbar macht.

Abb. 14a

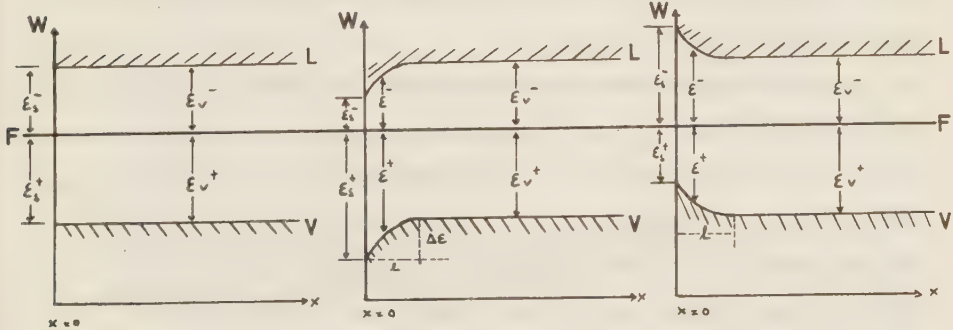
Abb. 14b

Abb. 14c

Neutrale Oberfläche

Positive Oberfläche

Negative Oberfläche



Im allgemeinen Fall ist die Bedingung (15) $\frac{d\varepsilon_s^+}{d\varepsilon_v^+} = \frac{d\varepsilon_s^-}{d\varepsilon_v^-} \geq 0$ stets erfüllt, d. h. Verschiebungen des Fermi-Niveaus ε_v^+ im Inneren des Kristalls werden von gleichgerichteten Verschiebungen des Fermi-Niveaus ε_s^+ an der Oberfläche begleitet. Voraussetzung ist jedoch, daß die Faktoren, die auf den Kristall einwirken und das Fermi-Niveau ε_v^+ verschieben, die Oberflächenstruktur dabei nicht verändern. Da die

untersuchten Kontakte Glieder einer Mischkristallreihe sind, d. h. die Beimengungen im Kristallinneren der reinen Komponenten gelöst sind, kann diese Voraussetzung als erfüllt angesehen werden. Die elektrischen Messungen berechtigen zu der Annahme, daß mit steigender Konzentration der Zusätze das Fermi-Niveau monoton in einer Richtung verschoben wird und zwar mit steigendem Gehalt von MgFe_2O_4 in Magnetit nach unten (s.S. 35). Die Magnesiumferrit-Zusätze besitzen also die Eigenschaften von Akzeptorstörstellen (Erniedrigung des Fermi-Niveaus), während umgekehrt Fe_3O_4 -Zusätze in reinem Magnesiumferrit die Funktionen von Donatoren erfüllen (Erhöhung des Fermi-Niveaus). Wenn die Bedingung (15) erfüllt ist, könnten für die Kohlenoxid-Konvertierung, die sicher über mehrere Reaktionsschritte verläuft, folgende Reaktionsschritte diskutiert werden:

- 1.) Bei den Fe_3O_4 -reicheren Mischkristallen ändern sich spezifische Leitfähigkeit und katalytische Aktivität gegenläufig; eine Erniedrigung des Fermi-Niveaus führt zu einer Verkleinerung der Leitfähigkeit und zu einer Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion gehört deshalb zur Klasse der Donatorreaktionen. Da die Adsorption von Kohlenoxid bzw. H_2O in der Regel eine Donatorreaktion ist, könnte sie in diesem Fall geschwindigkeitsbestimmend sein.
- 2.) Bei den MgFe_2O_4 -reicheren Katalysatoren zeigen spezifische Leitfähigkeit und katalytische Aktivität eine parallele Änderung. Die Reaktion wird auf dieser Seite der Mischkristallreihe durch eine Akzeptorreaktion gesteuert.
- 3.) Der Übergang zwischen den beiden Reaktionsformen scheint in dem Bereich zu erfolgen, in dem die beiden reinen Kompo-

nenten in annähernd gleicher Konzentration in der Mischung vorliegen. Zwischen dem Wechsel von einem Akzeptor- zu einem Donatorstadium und der auffallenden Abweichung der katalytischen Aktivität des entsprechenden Kontaktes könnte ein gewisser Zusammenhang bestehen.

Für eine Diskussion der Änderung des Reaktionstyps bei gleichzeitiger monotoner Veränderung des Fermi-Niveaus in einer Richtung spricht auch die bekannte Erscheinung, daß jeder Donatorzusatz in einem Halbleiter, der das Fermi-Niveau nach oben verschiebt, die Tendenz hat, die Reaktion aus der Akzeptor- in die Donatorklasse zu verschieben. Die Auswertung der elektrischen und katalytischen Untersuchungen berechtigt zu der Annahme, daß Zusätze von Fe_3O_4 in Magnesiumferrit diese Donatorfunktion erfüllen. Umgekehrt übernehmen MgFe_2O_4 -Zusätze in reinem Magnetit die Rolle von Akzeptoren und üben deren Funktionen aus.

b.) Vergleich der elektrischen und katalytischen Eigenschaften der Reihe Fe_3O_4 - MgFe_2O_4

Nach den Ergebnissen der elektrischen Messungen sind sowohl reines Magnesiumferrit als auch die Glieder der Mischkristallreihe mit Fe_3O_4 n-Halbleiter, während reiner Magnetit ein sogenannter Eigenhalbleiter (mit gemischter Leitung) ist. Steigender Gehalt an Magnetit in Magnesiumferrit führt zu einer Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit und zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Stromleitung; das Fermi-Niveau wird erhöht. Der Kontakt der Zusammensetzung $\text{Fe}^{3+} \left[\text{Mg}_{0.50}^{2+} \text{Fe}_{0.50}^{2+} \text{Fe}^{3+} \right] \text{O}_4^{2-}$ zeigt eine deutliche Abweichung. Unter der Voraussetzung, daß die Bedingung

$\frac{d\epsilon_s^+}{d\epsilon_v^+} = \frac{d\epsilon_s^-}{d\epsilon_v^-} \geq 0$ erfüllt ist, zeigen die katalytischen Untersuchungen, daß der Anstieg des Fermi-Niveaus zuerst von einer Zunahme der Katalytischen Aktivität (bis 40 % Fe_3O_4) begleitet wird (Akzeptorstadium), während anschließend eine Hemmung der Reaktion folgt (Donatorstadium). Auch hier zeigt der Kontakt 5 ein abweichendes Verhalten. Innerhalb des Akzeptorstadiums ändern sich die spezifische Leitfähigkeit und die katalytische Aktivität parallel, während im Donatorstadium eine Gegenläufigkeit festgestellt wird. Zwischen der Änderung der Aktivierungsenergie der Stromleitung und der Änderung der Bruttoaktivierungsenergie der Konvertierung bestehen genau entgegengesetzte Zusammenhänge. Dies ist jedoch nur ein scheinbarer Widerspruch zu den Forderungen der Theorie, der dadurch auftritt, daß die Kompensationspunkte (Schnittpunkte der Arrhenius-Geraden) außerhalb des Meßbereichs bei niedrigeren Temperaturen als die Versuchstemperatur liegen. Dadurch ist innerhalb des Meßbereichs ein Katalysator mit einer hohen Aktivität auch gleichzeitig durch eine hohe Bruttoaktivierungsenergie der Reaktion gekennzeichnet, während die eigentlich zu erwartende Gegenläufigkeit von Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie erst bei Temperaturen unterhalb der Kompensationspunkte eintritt.

IV.) Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die elektrischen Eigenschaften der Mischkristallreihe Magnetit - Magnesiumferrit in engem Zusammenhang mit der Spinellstruktur der Mischkristalle stehen. Die Vorstellungen von Wagner und Verwey über den speziellen Leitungsmechanismus der inversen Spinelle können auf die untersuchten Mischphasen erfolgreich übertragen werden. Ein steigender Gehalt an Magnesiumferrit in reinem Magnetit führt zu einer Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit und zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie der Stromleitung.

Leitfähigkeitsmessungen in einem mit Wasserdampf beladenen Stickstoffstrom zeigen gegenüber den im Hochvakuum gemessenen Werten eine deutliche Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit. Die Katalysatoren verhalten sich demnach wie Elektronehalbleiter (n-Leiter); Magnetit ist jedoch ein Eigenhalbleiter (gemischte Leitung).

Die elektrischen Eigenschaften eines Kontakts der Zusammensetzung $\text{Fe}^{3+} \left[\text{Mg}_{0.5}^{2+} \text{Fe}_{0.5}^{2+} \text{Fe}^{3+} \right] \text{O}_4^{--}$ weichen vom systematischen Verlauf innerhalb der Mischkristallreihe deutlich ab.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die katalytische Aktivität der gleichen Substanzen bei der Kohlenoxid-Konvertierung untersucht. Aus Messungen des Konvertierungsgrades wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion bestimmt, die als Funktionen der Temperatur dem Arrhenius-Gesetz gehorchen. Bei allen Kontakten besteht zwischen der Bruttoaktivierungsenergie und dem Häufigkeitsfaktor ein ausgleichender Zusammenhang ("Kompensationseffekt"); eine erhöhte Aktivie-

ungsenergie wird durch eine gleichzeitig erhöhte Aktivität überkompensiert. Da die Kompensationspunkte außerhalb des Meßbereichs (330° - 500° C) liegen, und zwar bei niedrigeren Temperaturen als die Meßtemperatur, sind im ganzen Meßbereich die Katalysatoren mit der höheren Aktivierungsenergie die besseren!

Der Übergang von den reinen Komponenten zu Mischkristallen ist durch eine erhebliche Steigerung der katalytischen Aktivität gekennzeichnet. Bis ungefähr 40 % Beimengung zu den reinen Komponenten kann auf beiden Seiten der Mischkristallreihe eine fast lineare Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Zusammensetzung der Kontakte angenommen werden. Der Mischkristall der Zusammensetzung $\text{Fe}^{3+} \left[\text{Mg}_{0.5}^{2+} \text{Fe}_{0.5}^{2+} \text{Fe}^{3+} \right] \text{O}_4^{--}$ nimmt wegen seiner sehr geringen Aktivität auch hier eine Sonderstellung ein.

Die Diskussion der katalytischen und elektrischen Eigenschaften der Mischphasen im Rahmen der Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern läßt die Annahme berechtigt erscheinen, daß die Kohlenoxid-Konvertierung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischkristalle durch zwei verschiedene Reaktionsstadien gesteuert wird. Bei den Fe_3O_4 -reicheren Kontakten ist ein Donatorstadium, bei MgFe_2O_4 -reicheren Mischkristallen ein Akzeptorstadium geschwindigkeitsbestimmend.

Unter Voraussetzung der Existenz dieser Reaktionsstadien könnte sowohl die Änderung der Leitfähigkeit als auch die Änderung der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Kontakte als Folge ein und desselben Effekts betrachtet werden, nämlich der monotonen Verschiebung des Fermi-Niveaus im Kristallinneren in einer

dringung mit steigendem Gehalt an Beimengungen. Für eine weiterreichende Diskussion dieser Frage wäre die Bestimmung der elektronischen Austrittsarbeit erforderlich, die jedoch mangels einer geeigneten Apparatur in unserem Institut nicht gemessen werden kann.

Literaturverzeichnis

- 1) S. Kodama, K. Fukui, (. Tame, M. Kinoshita,
Catalyst (Japan) 8 (1952) 50
S. Kodama und Mitarb., Bull. Chem. Soc. Japan 28 (1955) 318
A. T. Lebedev und B. J. Popov, C. A. 54 (1960) 8251
J.P.Kirilow, C.A. 53 (1959) 11969
V.J. Atroshchenko und B. Bibr, Zhur. Priklad. Khim. 32
(1959) 997; C.A. 53 (1959) 15735
K. Atwood, M.R. Arnold und E.G. Appel, Ind. Eng. Chem. 43
(1950) 1600
- 2) N.V. Kul'kova und M.J. Temkin, Zhur. Fiz. Khim. 23 (1949) 605
- 3) H. Ochida, I. Kurita und K. Ogawa, Repts. Govt. Chem.
ind. Research Inst. Tokyo 46 (1952) 403
- 4) R. Yoshimura, J. Soc. Chem. Ind. Japan 34 (1931) 1933, 271B
- 5) G. Rienäcker und H. Heinze, J. Prakt. Chem. 6 (1958) 315
- 6) E.F. Armstrong und F.C. Hilditsch, Proc. Roy. Soc.
(London) 97A (1920) 259
- 7) R.Schenk, Z. anorg. Chem. 260 (1949) 154
- 8) P. Royen und D. Klohoker, Dissertation, Frankfurt/M. 1963
- 9) G.-M. Schwab und A. Kraut, Z. anorg. und allg. Chem. 205/ 26
- 10) E.J.W. Verwey und E.L. Heilmann, J. chem. Physics 15 (1947) 174
- 11) E.J.W. Verwey, P.W. Haayman und F.C. Romeijn,
J. Chem. Physics, 15 (1947) 181
- 12) C. Wagner und E. Koch, Z. phys. Chem. (B) 32 (1936) 439
- 13) E.J.W. Verwey und J.H. de Boer, Rec. Trav. Chim. 55 (1936) 531
- 14) E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, Physica 8 (1941) 979
E.J.W. Verwey, J.H. de Boer und F. van Santen,
J. Chem. Physics 16 (1948) 1091

- 14) E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeijn, G.W. und
F.C. van Oosterhout, Philips Res. Rep. 5 (1950) 173
- 15) T.F.W. Barth und E. Posnjak, Z. Kristallogr. 82 (1932) 325
- 16) L. Néél, Ann. de Physique 3 (1948) 137
- 17) D.J.M. Bevan, J.P. Shelton und J.S. Anderson, J. Chem.
Soc. (London) (1948) p 1729
- 18) T.E. Bradburn und G.R. Rigby, Trans. Brit. Ceram.
Soc. 52 (1953) S. 417 - 435
- 19) O. Hahn, Z. phys. Chem. 44 (1903) 513
- 20) E. Neumann und G. Köhler, Z. Elektrochem. ang. phys.
Chem. 34 (1928) 218
- 21) E. Maurer und W. Bischof, Z. anorg. Chem. 178 (1929) 371
- 22) K. Fukutome und K. Kusano, Kogyo Kagaku Zasshi 63 (1960) 1186
- 23) P. Royen und F. Ehrhard, Angew. Che. 61 (1949) 489
P. Royen und F. Ehrhard, Erdöl u. Kohle 3 (1950) 10
P. Royen und F. Ehrhard, Erdöl u. Kohle 6 (1953) 195
und 9 (1956) 19
- 24) C. Stelling und O. v. Krusenstierna, Acta Chem. Scand.
12 (1958) 1095
- 25) H. Bohlro, Acta Chem. Scand. 15 (1961) 502
- 26) D. Wheeler, Adv. in Cat. 3 (1951) 250
- 27) P.B. Weisz, Z. phys. Chem. 11 (Neue Folge) (1957) 1
- 28) F.H. Constable, Proc. Roy. Soc. A108 (1923) 355
- 29) E. Gremer, Adv. in Cat. 7 (1955) 75
- 30) Th. Wolkenstein, "Elektronentheorie der Katalyse an
Halbleitern", Moskau 1960 / Berlin 1964

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Paul Royen ,
danke ich herzlich für die zahlreichen Anregungen
und die mir in jeder Hinsicht zuteil gewordene ver-
ständnisvolle Förderung.

Die Arbeit wurde wesentlich unterstützt durch an-
regende und kritische Diskussionen mit

Herrn Dr. A. Doiwa .
für die ich an dieser Stelle besonders danken möchte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds
der Chemie (Verband der Chemischen Industrie e.V.)
danke ich für die Mittel und Geräte zur Durchfüh-
rung der Arbeit.

Lebenslauf

Am 20. November 1938 wurde ich in Frankfurt am Main als Sohn des Ziegeleieningenieurs Hilmar Ernst und seiner Ehefrau Editha, geb. Helming, geboren. Von 1944 - 1952 besuchte ich die Zentralschule in Beesenlaublingen (Saalkreis) und wurde dann in die Oberschule in Bernburg aufgenommen. Dort legte ich 1956 die Reifeprüfung ab.

Seit September 1956 wohne ich in Frankfurt am Main. Die Ergänzungsprüfung zum Abitur bestand ich im März 1957 am Lessing-Gymnasium in Frankfurt am Main.

Im Sommer-Semester 1957 begann ich mit dem Chemiestudium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität. Dort bestand ich im Dezember 1959 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Dezember 1961 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit fertigte ich in der Zeit von Januar bis September 1962 im Institut für anorganische Chemie an.

Die vorliegende Arbeit begann ich im Wintersemester 1962/63 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. P. Royen und beendete sie im Sommersemester 1964.

